

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-55155  
(P2003-55155A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>8</sup> (参考)
A 6 1 K	7/021	A 6 1 K 7/021	4 C 0 8 3
	7/027	7/027	4 J 0 0 2
C 0 8 K	3/00	C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 5
C 0 8 L	83/04	C 0 8 L 83/04	
	83/10	83/10	
審査請求 有 請求項の数46 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-173460 (P2002-173460)	(71) 出願人	391023932 ロレアル L O R E A L フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(22) 出願日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)	(72) 発明者	ヴェロニク・フェラーリ フランス・94700・メゾン・ザルフォー ル・リュ・サン・ジョルジュ・12
(31) 優先権主張番号	0 1 0 7 7 7 7	(72) 発明者	ジャン・モンデ フランス・93600・オルネイ・スー・ボ ワ・リュ・ロジェ・ルメール・90
(32) 優先日	平成13年6月14日 (2001. 6. 14)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外7名)
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 特に化粧的使用のための、剛性の形態に構成化されたシリコンオイルを主成分とする組成物

(57) 【要約】

【課題】 脂肪相の組成物から滲出、及び皮膚または唇への塗布後の皺及び小皺への移動が制限され、優れた光沢を有する化粧品組成物を提供する。

【解決手段】 所定のポリマーからなるゲル化剤と固体粒子と両親媒性シリコンとの組み合わせにより構成化された、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体脂肪相を含む組成物を調製する。該組成物においては、前記液体脂肪相、ポリマー、固体粒子、及び両親媒性シリコンが生理学的に許容される媒質を形成している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 重量平均分子量が500乃至50000であり、下記：

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含むポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）からなる少なくとも一つのゲル化剤（前記ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）、

2) 固体粒子、及び

3) 少なくとも一つの両親媒性シリコーン、の組み合わせにより構成化された、少なくとも一つのシリコーンオイルを含む液体脂肪相を含む組成物であって、前記液体脂肪相、ポリマー、固体粒子、及び両親媒性シリコーンが生理学的に許容される媒質を形成している組成物。

【請求項2】 固体粒子が、充填剤及び顔料から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 固体粒子が、粉末または繊維の形態の親水性粒子である、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 親水性粒子が、酸化亜鉛、酸化鉄、及び酸化チタンから選択される顔料である、請求項3に記

載の組成物。

【請求項5】 両親媒性シリコーンが、ゲル化活性を有しないオイルタイプのシリコーンから選択される、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 シリコーンが、ジメチコンコポリオール、アルキルメチコンコポリオール、ポリグリセリン化シリコーン、ペルフルオロ側基を含みグリセリン化側基を含むシリコーン、ポリオキシエチレン化側鎖、ポリオキシプロピレン化側鎖、及びフルオロ側基を含むシリコーン、シリコーンブロック及びポリエーテル以外の親水性ブロックを含むコポリマー、及びシリコーングラフト化ポリサッカライドから選択される、請求項5に記載の組成物。

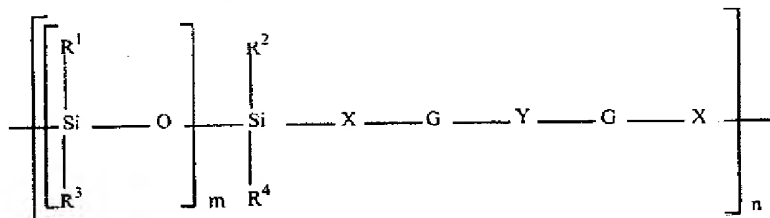
【請求項7】 両親媒性シリコーンが、少なくとも一つの部分的に架橋したシリコーン樹脂である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 シリコーン樹脂が、親水性ポリオキシエチレン化側鎖及びポリオキシプロピレン化側鎖及び疎水性アルキル側鎖を含む、アルキルポリエーテル基を含むシリコーン樹脂または $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンと部分的に架橋したシリコーン樹脂である、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 両親媒性シリコーンが、オキシエチレン化ポリジメチルシロキサン及びオキシエチレン化／オキシプロピレン化ポリジメチルシロキサンから選択される、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】 ゲル化剤として使用されるポリマーが、下式：

【化1】



(I)

【式中、

1)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、同一でも相違しても良く、以下：

・直鎖状、分枝状、または環状の、飽和または不飽和の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ 炭化水素ベースの基（鎖中に一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んでいてよく、部分的または完全にフッ素原子で置換されていてよい）、

・一以上の $C_1$ 乃至 $C_4$ アルキル基で任意に置換された、 $C_6$ 乃至 $C_{10}$ アリール基、

・一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んでもよいポリオルガノシロキサン鎖、から選択される基を表し；

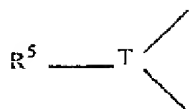
2) X基は、同一でも相違しても良く、直鎖状または分

枝状の $C_1$ 乃至 $C_{30}$ アルキレンジル基を表し、その鎖中に一以上の酸素及び／または窒素原子を含有していて良い；

3) Yは、飽和または不飽和で、 $C_1$ 乃至 $C_{50}$ の直鎖状または分枝状の二価のアルキレン、アリーレン、シクロアルキレン、アルキルアリーレン、またはアリールアルキレン基であり、一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んで良く、及び／または以下の原子または原子団の一つを置換基として担持して良い：フッ素、ヒドロキシル、 $C_3$ 乃至 $C_8$ シクロアルキル、 $C_1$ 乃至 $C_{40}$ アルキル、 $C_5$ 乃至 $C_{10}$ アリール、1乃至3の $C_1$ 乃至 $C_3$ アルキル基で任意に置換されたフェニル、 $C_1$ 乃至 $C_3$ ヒドロキシアリル、及び $C_1$ 乃至 $C_6$ アミノアルキル；または

4) Yは、下式：

【化2】



〔式中、

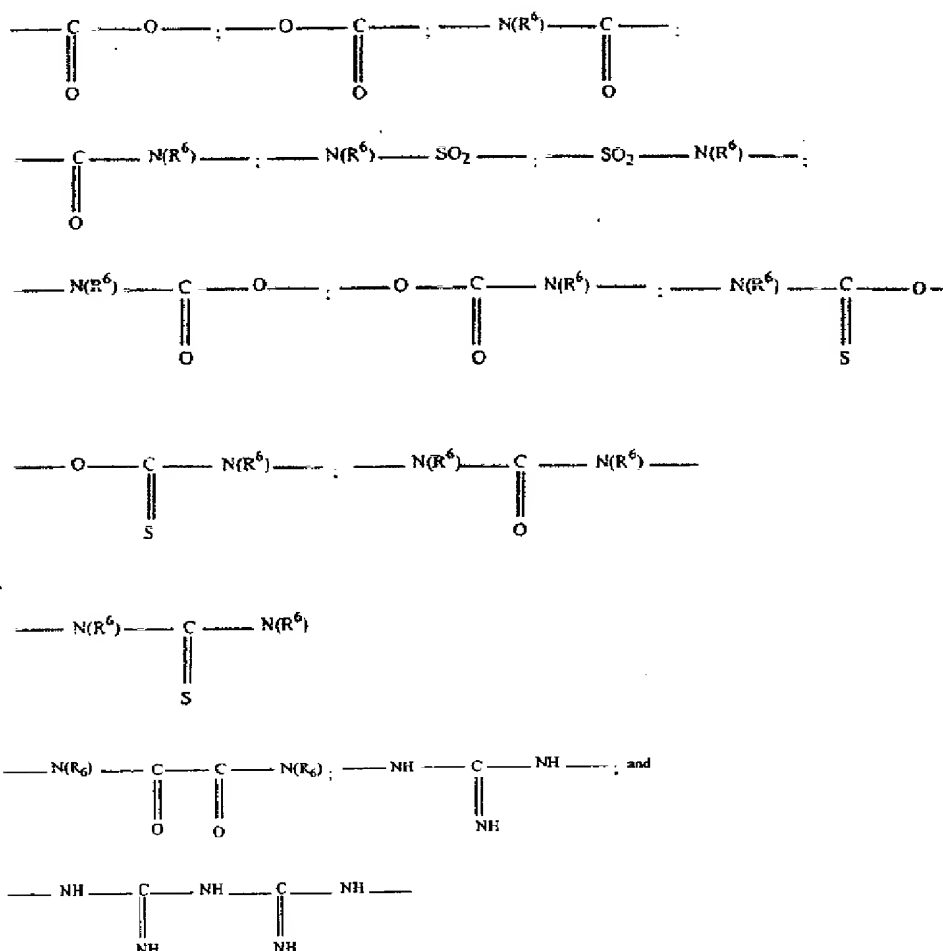
・Tは、直鎖状または分枝状で、飽和または不飽和の、ポリオルガノシロキサン鎖で任意に置換された、 $\text{C}_3$  乃至  $\text{C}_{24}$  の三価または四価の炭化水素ベースの基（O、N、及びSから選択される一以上の原子を含んで良い）

を表すか、またはTは、N、P、及びA1から選択される三価の原子を表し、

・ $\text{R}^5$  は、直鎖状または分枝状の  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{50}$  のアルキル基またはポリオルガノシロキサン鎖（一以上のエステル、アミド、ウレタン、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、及び／またはスルホンアミド基を含んで良い）を表し、これはポリマーの別の鎖に結合していても良いに相当する基を表し；

5) G基は、同一でも相違しても良く、下記：

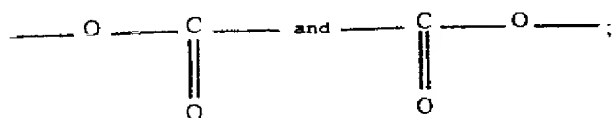
【化3】



〔式中、 $\text{R}^6$  は、水素原子、または直鎖状または分枝状の  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{20}$  アルキル基を表す（ポリマーの  $\text{R}^6$  基の少なくとも50%が水素原子を表し、ポリマーのG基

の少なくとも二つが下記：

【化4】



以外の基であることを条件とする）より選択される二価の基を表す；

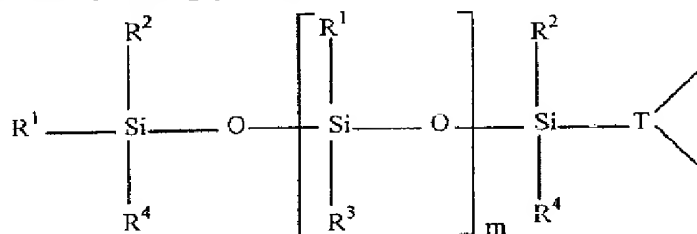
6) nは、2乃至500、好ましくは2乃至200の範囲の整数であり、mは1乃至1000、好ましくは1乃至

700、更に好ましくは6乃至200の範囲の整数である）に相当する少なくとも一つの部分を含む、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】 Yが：

- a) 直鎖状のC<sub>1</sub> 乃至C<sub>20</sub>、好ましくはC<sub>1</sub> 乃至C<sub>10</sub> アルキレン基、  
 b) C<sub>30</sub> 乃至C<sub>56</sub> 分枝状アルキレン基(環及び非共役不飽和を含んで良い)、  
 c) C<sub>5</sub> 乃至C<sub>6</sub> シクロアルキレン基、  
 d) 一以上のC<sub>1</sub> 乃至C<sub>40</sub> アルキル基で任意に置換されたフェニレン基、  
 e) 1乃至5のアミド基を含むC<sub>1</sub> 乃至C<sub>20</sub> アルキレ

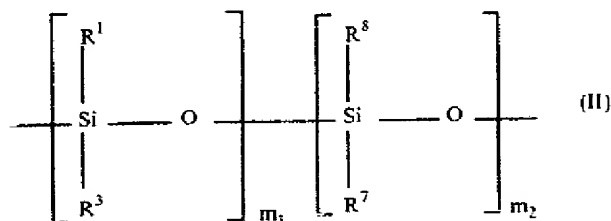
- ン基、  
 f) ヒドロキシル、C<sub>3</sub> 乃至C<sub>8</sub> シクロアルカン、C<sub>1</sub> 乃至C<sub>3</sub> ヒドロキシアリル、及びC<sub>1</sub> 乃至C<sub>6</sub> アルキルアミン基から選択される一以上の置換基を含むC<sub>1</sub> 乃至C<sub>20</sub> アルキレン基、  
 g) 下式:  
 【化5】



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、T、及びmは、上記の通りである]のポリオルガノシロキサン鎖、より選択される基を表す、請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 ゲル化剤として使用されるポリマーが、下式(II)：

【化6】



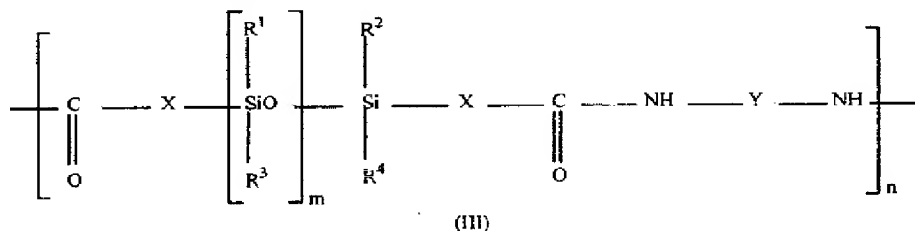
[式中、  
 ・R<sup>1</sup> 及びR<sup>3</sup> は、同一でも相違しても良く、請求項10に式(I)について定義したとおりであり、  
 ・R<sup>7</sup> は、R<sup>1</sup> 及びR<sup>3</sup> について上記したとおりであり、または式-X-G-R<sup>9</sup> (式中、X及びGは請求項10の式(I)について定義したとおりである)の基を表し、R<sup>9</sup> は、水素原子、または直鎖状、分枝状、または環状で、飽和または不飽和のC<sub>1</sub> 乃至C<sub>50</sub> 炭化水素ベースの基(鎖中に、O、S、及びNから選択される一以上の原子を任意に含み、一以上のフッ素原子及び/または一以上のヒドロキシル基で任意に置換されてもよい)

または一以上のC<sub>1</sub> 乃至C<sub>4</sub> アルキル基で任意に置換されたフェニル基を表し、

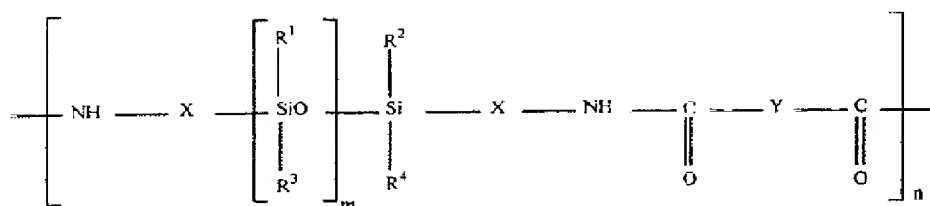
・R<sup>8</sup> は、式-X-G-R<sup>9</sup> (式中、X、G、及びR<sup>9</sup> は以上に定義したとおりである)の基を表し、  
 ・m<sub>1</sub> は、1乃至998の範囲の整数であり、  
 ・m<sub>2</sub> は、2乃至500の範囲の整数である]に相当する少なくとも一つの部分を含む、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】 ポリマーが、下式(III)または下式(IV)：

【化7】



【化8】



(iv)

[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 、 $m$ 、及び $n$ は、請求項10に定義した通りである]の少なくとも一つの部分を含む、請求項10に記載の組成物。

【請求項14】  $\text{X}$ 及び/または $\text{Y}$ が、アルキレン基を表し、そのアルキレン部分に下記：

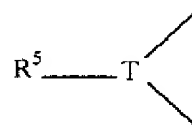
- 1) 1乃至5のアミド、ウレア、またはカルバメート基、
- 2)  $\text{C}_5$  または  $\text{C}_6$  のシクロアルキル基、及び
- 3) 1乃至3の同一又は相違する  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_3$  アルキル基で任意に置換された、及び/または下記：

- ・ヒドロキシル基、
- ・  $\text{C}_3$  乃至  $\text{C}_9$  シクロアルキル基、
- ・ 1乃至3の  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{40}$  アルキル基、
- ・ 1乃至3の  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_3$  のアルキル基で任意に置換されたフェニル基、

- ・  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_9$  のヒドロキシルアルキル基、及び
  - ・  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_6$  のアミノアルキル基、
- からなる群より選択される少なくとも一つの成分で置換された、フェニレン基、の成分の少なくとも一つを含む、請求項10または13に記載の組成物。

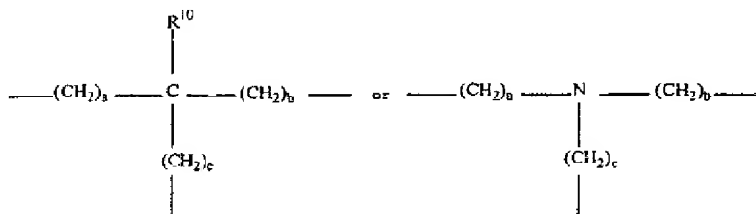
【請求項15】  $\text{Y}$ が、下式：

【化9】



[式中、 $\text{R}^5$  は、ポリオルガノシロキサン鎖を表し、 $\text{T}$  は下式：

【化10】



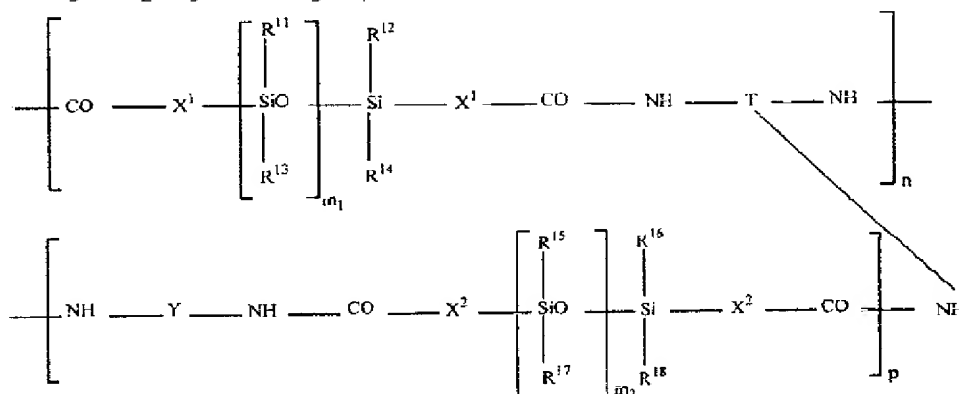
(式中、 $a$ 、 $b$ 、及び $c$ は、個別に1乃至10の範囲の整数であり、 $\text{R}^{10}$  は水素原子または請求項20に  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び  $\text{R}^4$  について定義したとおりである)の基を表す]を表す、請求項10乃至13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び  $\text{R}^4$  が、個別に直鎖状または分枝状の  $\text{C}_1$  乃至  $\text{C}_{40}$  のアルキル基、好ましくは  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、また

はイソプロピル基、ポリオルガノシロキサン鎖、または1乃至3のメチルもしくはエチル基で任意に置換されたフェニル基を表す、請求項10乃至13のいずれか一項に記載の組成物。

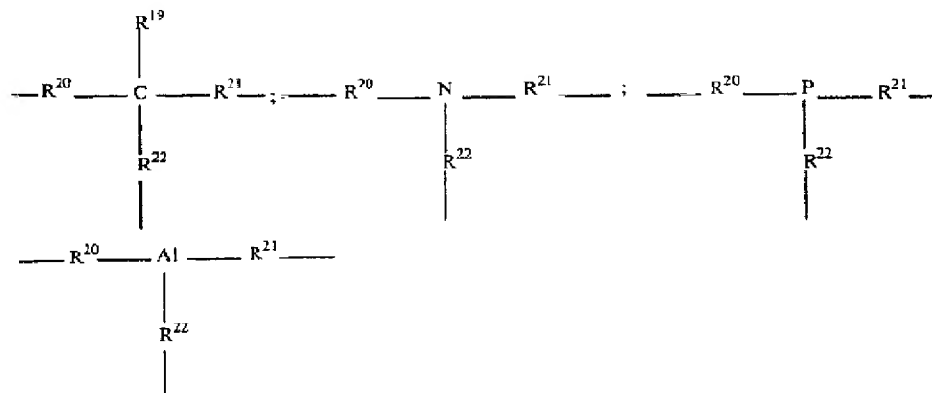
【請求項17】 ゲル化剤として使用されるポリマーが、下式：

【化11】



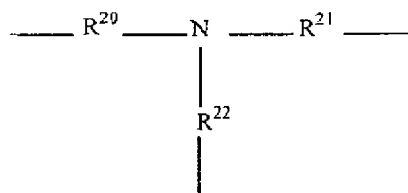
(vii)

[式中、 $X^1$  及び  $X^2$  は、同一でも相違しても良く、請求項10にXについて記載した意味を有し、 $n$ 、 $Y$ 、及び  $T$  は請求項10に定義した通りであり、 $R^{11}$  乃至  $R^{18}$  は、請求項10の  $R^1$  乃至  $R^4$  と同じ基から選択され、 $m_1$  及び  $m_2$  は1乃至1000の範囲の数であり、 $p$  は2乃至500の範囲の整数である]の部分を少なく



[式中、 $R^{19}$  は、水素原子、または  $R^1$  乃至  $R^4$  について定義された基より選択される基であり、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び  $R^{22}$  は個別に直鎖状または分枝状のアルキレン基であり、更に好ましくは下式：

【化13】



とも一つ含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項18】  $p$  が1乃至25、更に好ましくは1乃至7の範囲内であり、

$R^{11}$  乃至  $R^{18}$  はメチル基であり、

$T$  は、下式：

【化12】

に相当し、特に  $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び  $R^{22}$  は  $-CH_2-CH_2-$  を表す]の一つに相当し、

$m_1$  及び  $m_2$  は、15乃至500、更に好ましくは15乃至45の範囲内であり、

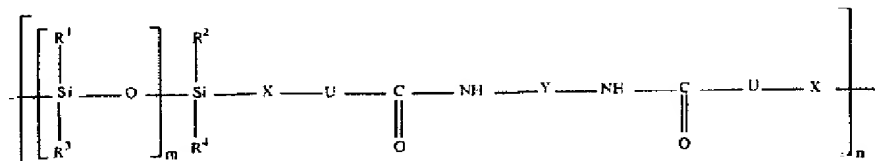
$X_1$  及び  $Y_2$  は、 $-(CH_2)_{10}-$  を表し、

$Y$  は、 $-CH_2-$  を表す、

請求項17に記載の組成物。

【請求項19】 ポリマーが、下式：

【化14】

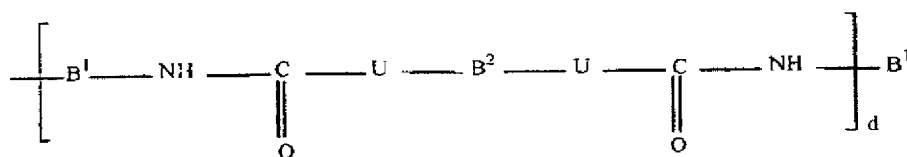


(VIII)

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ 、及び  $n$  は、請求項20に式(I)について記載した意味を有し、 $U$  が  $-O-$  または  $-NH-$  を表す、または、 $Y$  は、 $C_5$  乃至  $C_{12}$  の脂環族または芳香族基を表し、これは  $C_1$  乃至  $C_{15}$  のアルキル基または  $C_5$  乃至  $C_{10}$  のアリアル基で置換されても良く、例えば、メチレン-4、4-ビスクロヘキシル基、イソホロンジイソシアネートから誘導される基から選択される基、2、4-及び2、6-トル

イレン、1，5-ナフチレン、 $p$ -フェニレン、及び4，4'-ビフェニレンメタンを表し、または  $Y$  は、直鎖状または分枝状の  $C_1$  乃至  $C_{40}$  のアルキレン基または  $C_4$  乃至  $C_{12}$  のシクロアルキレン基を表す、または  $Y$  は、数個のジイソシアネート分子と、ジオールまたはジアミンタイプの一以上のカップリング剤との縮合物に相当し、下式：

【化15】



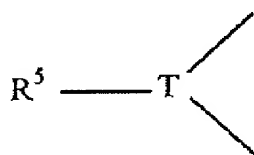
(IX)

[式中、 $B^1$  は、 $Y$  について前記した基より選択される

基であり、 $U$  は  $-O-$  または  $-NH-$  であり、 $B^2$  は、

- ・直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ のアルキレン基であって、カルボン酸またはスルホン酸基、あるいは中性化可能または四級化可能な第四級アミン基などのイオン化可能基を任意に担持可能なもの、
- ・ $C_5$ 乃至 $C_{12}$ のシクロアルキレン基であって、アルキル置換基、例えば1乃至3のメチルまたはエチル基、またはアルキレンを任意に担持するもの、例えばジオール基：シクロヘキサジメタノール、
- ・任意に $C_1$ 乃至 $C_3$ アルキル置換基を担持しても良いフェニレン基、
- ・下式：

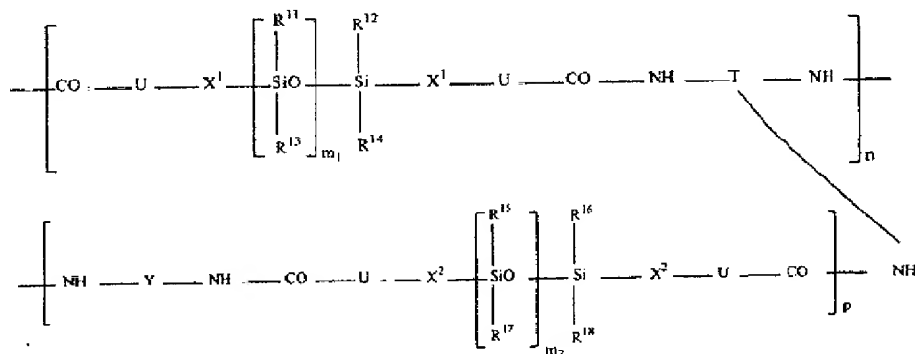
【化16】



(式中、Tは炭化水素ベースの三価の基であり、酸素、硫黄、及び窒素などの一以上のヘテロ原子を含んで良く、 $R^5$ は、ポリオルガノシロキサン鎖または、直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{50}$ のアルキル鎖である)の基、から選択される]に相当するポリウレタンまたはポリウレアブロックを表す]に相当する少なくとも一つの部分を含む、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項20】 ポリマーが、下式：

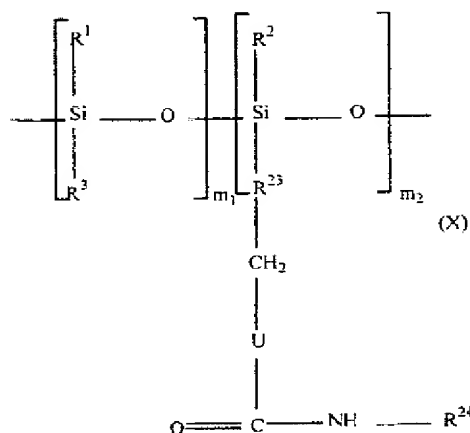
【化17】



(XIII)

[式中、 $X^1$ 及び $X^2$ は、同一でも相違しても良く、請求項10にXについて記載した意味を有し、n、Y、及びTは請求項10に定義した通りであり、 $R^{11}$ 乃至 $R^{18}$ は、請求項10の $R^1$ 乃至 $R^4$ と同じ基から選択され、 $m_1$ 及び $m_2$ は1乃至1000の範囲の数であり、pは2乃至500の範囲内の整数である]の部分を含み、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】 ゲル化剤として使用されるポリマーが、エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメー



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{23}$ 、 $m_1$ 、及び $m_2$ は、式(I)について前記した意味を有し、

- ・Uは、OまたはNHを表し、
- ・ $R^{23}$ は、O及びNより選択される一以上のヘテロ原子を任意に含む、 $C_1$ 乃至 $C_{40}$ のアルキレン基、またはフェニレン基を表し、

・ $R^{24}$ は、直鎖状、分枝状、または環状で、飽和又は不飽和の $C_1$ 乃至 $C_{50}$ のアルキル基、及び1乃至3の $C_1$ 乃至 $C_3$ アルキル基で任意に置換されたフェニル基から選択される]の少なくとも一つの部分を含む、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項21】 ゲル化剤として使用されるポリマーが、下式：

【化18】

ト、チオカルバメート、ウレア、及びチオウレア基、並びにこれらの組み合わせから選択され、水素相互作用を成立させることのできる二つの基を含む炭化水素ベースの部分を含み、請求項10乃至21のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項23】 コポリマーが、ブロックコポリマーまたはグラフト化コポリマーである、請求項22に記載の組成物。

【請求項24】 ポリマーが、組成物全重量に対して0.5乃至80%、好ましくは2乃至60%、更に好適

には5乃至40%を占め、固体粒子が、組成物全重量に対して0.1乃至90%、好ましくは1乃至70%、更に好適には2乃至50%を占め、両親媒性シリコンが、組成物全重量に対して0.1乃至20%、更に好適には0.1乃至10%を占める、請求項1乃至23のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項25】 液体脂肪相が、少なくとも40重量%、更に好適には少なくとも50重量%のシリコンオイルを含有する、請求項1乃至24のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項26】 液体脂肪相が、非シリコンオイルを更に含有する、請求項25に記載の組成物。

【請求項27】 液体脂肪相が、組成物全重量に対して5乃至99%、更に好適には20乃至75%を占める、請求項1乃至26のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項28】 ケラチン物質のためのケア及び/またはトリートメント及び/またはメイクアップ組成物を構成することを特徴とする、請求項1乃至27のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項29】 少なくとも一つの化粧品または皮膚科用活性剤を更に含有することを特徴とする、請求項1乃至28のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項30】 水、抗酸化剤、精油、保存料、香料、脂溶性ポリマー、特に、ポリアルキレンまたはポリビニルラウレート等の炭化水素ベースの脂溶性ポリマー、液体-脂肪-相のゲル化剤、ワックス、ゴム、樹脂、界面活性剤、例えばトリオレイルホスフェート、から選択される少なくとも一つの添加剤、皮膚軟化剤、モイスチャライザー、ビタミン、液体ラノリン、必須脂肪酸、親油性サンスクリーン、またはポリオール中に可溶性のサンスクリーン、及びこれらの混合物からなる群より選択される、更なる化粧品または皮膚科用活性剤を含有することを特徴とする、請求項1乃至29のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項31】 透明の無水剛性ゲルの形態、特に透明の無水スティックの形態であることを特徴とする、請求項1乃至30のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項32】 皮膚、唇、及び/または外皮のメイクアップに充分な量の少なくとも一つの顔料からなる親水性固体粒子、少なくとも一つの両親媒性シリコン、及び、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含み、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させること

のできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）で構成化され、該ポリマーが室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である、皮膚、唇、及び/または外皮のための構成化固体メイクアップ組成物であって、固体の形態であり、顔料、液体脂肪相、両親媒性シリコン、及び該ポリマーが、生理学的に許容される媒質を形成している組成物。

【請求項33】 自己支持性であることを特徴とする、請求項32に記載の組成物。

【請求項34】 唇のメイクアップに充分な量の少なくとも一つの顔料からなる親水性固体粒子、少なくとも一つの両親媒性シリコン、及び、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含み、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）で構成化され、該ポリマーが室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である、構成化リップスティック組成物であって、固体の形態であり、顔料、液体脂肪相、両親媒性シリコン、及び該ポリマーが、生理学的に許容される媒質を形成している組成物。

【請求項35】 ポリマーが、下式：請求項10の式（I）、請求項12の式（II）、請求項13の式（II I）及び（IV）、請求項17の式（VII）、請求項19の式（VIII）、請求項20の式（X）、及び請求項21の式（XIII）の一つに相当する少なくとも一つの部分を含む、請求項34に記載の組成物。

【請求項36】 マスカラケーキ、アイライナー、ファンデーション、リップスティック、ブラッシャー、デオドラント製品、メイクアップ除去製品、ボディ用メイクアップ製品、アイシャドウ、フェイスパウダー、またはコンシーラー製品の形態であることを特徴とする、請求項1乃至33のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項37】 皮膚、唇、及び/または外皮のメイクアップに充分な量の少なくとも一つの顔料からなる親水性固体粒子、少なくとも一つの両親媒性シリコン、及び、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含み、重量平均分子量が500乃至5000



00の、下記:

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基(該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする)、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)で構成化された、皮膚、唇、及び/または外皮、特に唇のためのメイクアップスティックであって、顔料、脂肪相、両親媒性シリコーン、及び該ポリマーが、生理学的に許容される媒質を形成しているメイクアップスティック。

【請求項38】 請求項1乃至37のいずれか一項に記載の化粧品組成物のケラチン物質への適用を含む、ヒトのケラチン物質のための化粧的ケア、メイクアップ、またはトリートメントの方法。

【請求項39】 重量平均分子量が500乃至500000の、下記:

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基(該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする)、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)の充分量(該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である)と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコーンとの、少なくとも一つのシリコーンオイルを含む液体連続脂肪相を含む、化粧品組成物中における、または生理学的に許容される組成物の製造のための使用であって、前記組成物を、20乃至2000gf、好ましくは20乃至900gf、更に好適には20乃至600gfの硬度を有する自己支持性固体の形態に構成化するための使用。

【請求項40】 ポリマーが、下式:請求項10の式(I)、請求項12の式(II)、請求項13の式(III)及び(IV)、請求項17の式(VII)、請求項19の式(VIII)、請求項20の式(X)、及び請求項21の式(XIII)の一つに相当する少なくとも一つの部分を含むことを特徴とする、請求項39に記載の使用。

【請求項41】 重量平均分子量が500乃至500000の、下記:

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基(該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする)、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー

(ホモポリマーまたはコポリマー)(該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である)の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコーンとで本質的に構成化された、少なくとも一つのシリコーンオイルを含む液体連続脂肪相の、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される剛性の自己支持性で光沢のある、及び/または移動耐性の組成物の製造のための、使用。

【請求項42】 ポリマーが、下式:請求項10の式(I)、請求項12の式(II)、請求項13の式(III)及び(IV)、請求項17の式(VII)、請求項19の式(VIII)、請求項20の式(X)、及び請求項21の式(XIII)の一つに相当する少なくとも一つの部分を含む、請求項41に記載の使用。

【請求項43】 重量平均分子量が500乃至500000の、下記:

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基(該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする)、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)(該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である)の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコーンとの、少なくとも一つのシリコーンオイルを含む液体連続脂肪相を含む、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される組成物の製造のための、使用であって、前記組成物を、自己支持性固体の形態に構成化するための使用。

【請求項44】 重量平均分子量が500乃至500000の、下記:

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、

チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとで本質的に構成化された、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相の、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される組成物の製造のための、前記組成物の移動制限剤としての使用。

【請求項45】 組成物が、20乃至2000gf、好ましくは20乃至900gf、更に好適には20乃至600gfの硬度を有する、請求項39乃至44のいずれか一項に記載の使用。

【請求項46】 少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含有する化粧品組成物の移動を制限するための化粧的方法であって、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとで前記脂肪相を構成化することからなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体脂肪相を含有し、特定のポリマーでゲル化された、ヒトの頭皮を含む皮膚、及び／または唇のためのケア及び／またはトリートメント及び／またはメイクアップ組成物に関し、これは特に成型メイクアップ製品、特にメイクアップスティック、例えばリップスティックの形態であり、その適用によって光沢のある、移動耐性の塗布物が得られるものである。

【0002】本発明はとりわけ、保持性、移動耐性、及び安定特性を有する、メイクアップ製品等の化粧品及び皮膚科用組成物に関する。

【0003】

【従来の技術】化粧品または皮膚科用製品において、構成化された、すなわち、ゲル化及び／または剛性化された、液体脂肪相は一般に見られ、これは特に、デオドラント、リップバーム、リップスティック、アイシャドウ、コンシーラー製品、及び成型ファンデーションなどの固体組成物の場合である。この構成化は、ワックスまたは充填剤を用いて成される。残念ながら、これらのワックス及び充填剤は、該組成物のつやをなくす傾向があり、これは、特にリップスティックについては、必ずしも望ましくない。

【0004】本特許出願の目的のため、「液体脂肪相」なる表現は、室温（25℃）及び常圧（760mmHg）にて液体であって、オイルとも呼称され、シリコンオイルと矛盾なく、またこれを含む、室温にて液体の一以上の脂肪物質を含む脂肪相を意味する。

【0005】本特許出願の目的のため、「構成化された液体脂肪相」なる表現は、この構成化された相が指の間を流れ落ちず、少なくとも増粘化されていることを意味する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】液体脂肪相の構成化により、特にその固体組成物からの滲出を制限することが可能になり、更に皮膚または唇への塗布の後にこの相の皺及び小皺への移動を制限することが可能になるが、これは特にリップスティックまたはアイシャドウについて望まれることである。とりわけ、染料を含む液体脂肪相の大幅な移動は、唇または目の回りに非審美的効果をもたらし、これは特に皺及び小皺を強調する。この移動は、しばしば女性達が従来のリップスティック及びアイシャドウについても主要な欠点として言及するものである。「移動」なる語は、唇または皮膚上に塗布された組成物の、当初の適用線を越える流出を意味する。

【0007】光沢は、液体脂肪相の性質と本質的に関連している。したがって、リップスティックの光沢を増大させるために、組成物中のワックス及び充填剤の含量を減少させることができるが、この場合は液体脂肪相の移動が増大する。換言すれば、適当な硬度のスティックの調製のために必要とされるワックス及び充填剤の含量は、塗布物の光沢にとっては制限要因である。

【0008】文献EP-A-1068856[1]には、ポリマーで構成化された液体脂肪相を含む、ワックスを含まない固体化粧品組成物が記載されており、ここでは脂肪相は主に非シリコンオイルである。

【0009】今日では、シリコンオイルを主成分とする脂肪相の使用によれば、該オイルが不揮発性または比較的の不揮発性である場合には、長期保持性、すなわち経時的に優れた保持性、特に色の保持性を有する（変色及び色あせがない）化粧品組成物を、該シリコンオイルが揮発性である場合には、転移耐性組成物、すなわち

メイクアップのフィルムと接触するガラス、カップ、衣類、または煙草などの支持体に付着することのない組成物を得ることが可能である。

【0010】現在では、化粧品におけるシリコンオイルの使用は、これらの媒質をゲル化することができる、然るに例えば成型リップスティックまたはファンデーションなどの固体形態に組成物を製造することのできる分子が少数であることによって制限されている。脂肪相が主にシリコンベースである化粧品組成物の使用は、ほとんどの場合、従来化粧品において使用されてきた成分との適合性の問題をもたらす。

【0011】文献US-A-5874069[2]、US-A-5919441[3]、US-A-6051216[4]、WO-A-02/17870[8]、及びWO-A-02/17871[9]では、ポリシロキサン及びポリアミドを主成分とするワックスを用いて、またはシロキサン基及び水素相互作用しうる基を含むポリマーを用いて、ゲル化されたシリコンオイル相を含む、デオドラントゲルまたはスティック等の化粧品組成物が調製されている。

【0012】このデオドラントとしての使用については、オイル相の皺及び小皺への移動、及び更に保持性及び該組成物の転移耐性の問題は、上述のメイクアップ化粧品組成物の場合のように発生しない。

【0013】本発明の主題は、とりわけ、これらの欠点を解消するための、皮膚及び／または唇のためのケア及び／またはメイクアップ及び／またはトリートメント組成物である。

【0014】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、出願人は、特定のポリマーを、固体粒子及び少なくとも一つの両親媒性シリコンと組み合わせる使用することにより、少量のワックスが存在しなくても、または存在しても、シリコンオイルを主成分とする液体脂肪相を、メイクアップまたはケア製品の形態に構成化することが可能になり、その適用によれば光沢のあるまたはマットな移動耐性のフィルムが得られ、該組成物の均一性は改善され、これらの製品の保持性及び／または耐転移特性が強化されることを見出した。さらにまた、これらの熱安定性が改善される。

【0015】本発明は、リップスティック、リップペンシル、及びリップグロス等の唇用のメイクアップ製品のみならず、頭皮を含む皮膚用及び唇用のケア及び／またはトリートメント製品、例えば皮膚、顔、または唇用の抗日光スティック製品、またはリップバームに、ヒトの顔及びボディの両方の皮膚用のメイクアップ製品、例えばスティックまたはディッシュの形態に成型されたファンデーション、コンシーラー製品、及び一時的タトゥー製品に、衛生製品及びクレンジング製品、特にスティック形態の製品に、及び目用のメイクアップ製品、例えば

アイライナー、特にペンシル形態の製品及びマスカラ、特にケラチン繊維（睫、眉毛、または髪）用のケーキに応用される。

【0016】とりわけ、本発明の主題は、1) 重量平均分子量が500乃至500000であり、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、

- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含有するポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）からなる少なくとも一つのゲル化剤（前記ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）、2) 固体粒子、及び3) 少なくとも一つの両親媒性シリコン、の組み合わせにより構成化された、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体脂肪相を含む組成物であって、前記液体脂肪相、ポリマー、固体粒子、及び両親媒性シリコンが生理学的に許容される媒質を形成している組成物である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明によれば、該組成物は変形可能または非変形可能な固体の形態であって良い。

【0018】本発明によれば、該組成物中に使用される固体粒子は、充填剤または顔料であって良い。一般的に、固体粒子の平均径は、10nm乃至50 $\mu$ m、好ましくは50nm乃至30 $\mu$ m、更に好適には100nm乃至10 $\mu$ mである。これらは、粉末、繊維、または小片の形態であって良い。

【0019】化粧品組成物中に使用されるこれら充填剤は、一般的に汗及び皮脂の吸収、またはマット効果の付与という目的を有する。本発明によれば、これらは更にシリコンオイルを含む液体脂肪相を構成化し、該組成物の保持性及び／または耐転移特性、さらに熱安定性を強化することができる。

【0020】スティック形態の無水組成物、例えばチューブ形態のリップスティック及びコンシーラー製品においては、充填剤はまた、熱時（45-47℃）においてさえオイルのチューブからの滲出を制限すること及び／または液体脂肪相の、その本来の適用線を越える、特に皺及び小皺への移動を制限することができる。

【0021】「顔料」なる語は、該組成物に不溶性であって、色及び／または真珠光沢のある外観を与える及び／または修正することのできる、あらゆる固体粒子を意味する。

【0022】これらの顔料は、汗及び皮脂を吸収する機

能、及び該組成物の、すなわちメイクアップ化粧品、トリートメント製品、または身体衛生用製品の外觀に着色するまたはこれを修正する機能を同時に与える。本発明においては、これらはまた、液体脂肪相の構成化を保証する。

【0023】これら充填剤または顔料は、疎水性の性質または親水性の性質のいずれであっても良い。好ましくは、本発明は、非常なシリコンベースの媒質中に分散させることがより困難な親水性粒子に応用される。

【0024】とりわけ、本発明によれば、こうした親水性粒子の分散は、親水性粒子と疎水性シリコン相との間の界面活性剤として作用する、少なくとも一つの両親媒性シリコンによって促進される。

【0025】これらの両親媒性シリコンは、本発明の組成物の高度にシリコンベースの媒質と適合性であるシリコン部分と、例えば1乃至12のヒドロキシル基を含むアルコール及びポリオール、少なくとも二つのオキシアルキレン化部分を含み、0乃至20のオキシプロピレン化部分及び／または0乃至20のオキシエチレン化部分を含むポリオキシアルキレンから選択される化合物の残基である、親水性部分とを含む。

【0026】したがって、この親水性部分は、親水性粒子に親和性を有して、そのシリコンベースの媒質中での分散を促進する。

【0027】粉末または繊維の形態のこれら親水性粒子は、メイクアップカバー効果、すなわち皮膚、唇、または外皮を透かして見せないメイクアップ効果を得るため、顔料及び／またはナクレスからなっていてよい。これらの粒子はまた、該組成物のべたつく感触を低減することができる。

【0028】顔料は、白色または有色で、鉱物及び／または有機物であってよい。挙げることのできる鉱物性顔料は、任意に表面処理した二酸化チタン、酸化ジルコニウム、または酸化セリウム、更に酸化鉄、酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、クロムハイドレート、フェリックブルーである。挙げることのできる有機顔料には、カーボンブラック、D&Cタイプの顔料、及びコキニールカルミンまたはバリウム、ストロンチウム、カルシウム、またはアルミニウムを主成分とするレーキがある。

【0029】真珠光顔料（またはナクレス）は、チタンまたはオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカなどの白色真珠光顔料、酸化鉄で被覆されたチタニウムマイカ、特にフェリックブルーまたは酸化クロムで被覆されたチタニウムマイカ、上述のタイプの有機顔料で被覆されたチタニウムマイカなどの有色真珠光顔料、さらにオキシ塩化ビスマスを主成分とする真珠光顔料から選択して良い。

【0030】好ましくは、本発明においては、酸化チタン、酸化亜鉛、及び酸化鉄から選択される顔料からなる

親水性粒子、特にその基本粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満のものが使用されるが、これらの酸化物は、ナノ酸化物またはナノ顔料として既知である。

【0031】シリカ、アルミナ、タルク、粘土、炭酸カルシウム、及び澱粉等の他の親水性充填剤及び／または顔料もまた、本発明において使用して良い。

【0032】本発明によれば、該組成物は、架橋した疎水性ポリマーまたはコポリマーの粉末からなる疎水性顔料及び／または充填剤を含んでも良い。架橋した疎水性ポリマー及びコポリマーの例として挙げられるものには、以下：

- 1) フルオロポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレンパウダー及びポリテトラフルオロエチレンとオレフィン、例えばエチレン又はプロピレンとのコポリマー；
- 2) シリコンエラストマー、例えばポリメチルシルセスキオキサンパウダー；
- 3) ポリオレフィン、例えばポリエチレン；
- 4) ポリアルキルメタクリレート、例えばポリメチルメタクリレート；
- 5) ポリアミド；
- 6) ポリスチレン及び誘導体、例えばポリメチルスチレン；
- 7) ポリエステル；
- 8) ポリアクリレート；及び
- 9) ポリウレタン、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) /トリメチロールヘキサラクトンの粉末；が含まれる。

【0033】粉末の代わりに、繊維の形態、更に小片の形態の充填剤または顔料を使用することもむろん可能である。

【0034】他の疎水性粒子は、ラウロイルリシン粒子からなるものでもよい。

【0035】これまで見てきたように、本発明の組成物は、シリコンベースの媒質中における、親水性固体粒子（充填剤及び／または顔料）の均一な分散を得るために両親媒性シリコンを含む。

【0036】この両親媒性シリコンは、ゲル化活性を有しないオイルであって良い。こうしたオイルは、以下：

- ・ジメチコンコポリオール（任意にフェニル基を含む）、
- ・アルキルメチコンコポリオール、
- ・ポリグリセリン化シリコン、すなわちアルキルグリセリルエーテル基を含むシリコン、
- ・ペルフルオロ側鎖及びグリセリン化側鎖を含むシリコン、
- ・ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン側鎖及びペルフルオロ側鎖を含むシリコン、
- ・シリコンブロック及びポリエーテル以外の親水性ブロック、例えばポリオキサジンまたはポリエチレンイ

ミンを含むコポリマー、

・シリコーングラフト化ポリサッカライドタイプのグラフト化コポリマー、

・シリコーンブロックを含み、ポリ(エチレンオキシド/プロピレンオキシド)ブロックを含むコポリマー、からなっている。

【0037】本発明において使用される両親媒性シリコーンは、少なくとも一つの部分的に架橋した両親媒性シリコーン樹脂であっても良い。

【0038】挙げることでできるこうした樹脂の例には、以下：

・アルキルポリエーテル基、例えばポリエチレンオキシド(PEO)及びポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシド(PEO/PPPO)を含む、架橋したシリコーン樹脂、US-A-5412004[6]に記載のもの、及び

・特に $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンと架橋した、親水性PEO/PPPO側鎖と疎水性アルキル側鎖との両方を含むシリコーン樹脂、例えばEP-A-1048686[7]に記載のもの、が含まれる。親水性側鎖は、唯一つのビニル末端を含むPEO/PPPOとの反応によって得られ、アルキル側鎖は、脂肪鎖 $\alpha$ -オレフィンとの反応によって形成される。

【0039】両親媒性シリコーン樹脂においては、シリコーン部分はポリジメチルシロキサンから形成されることが有利である。本発明の組成物においては、ゲル化剤として作用するポリマーは、組成物全重量に対して一般的に0.5乃至80%、好ましくは2乃至60%、更に好適には5乃至40%を占め、固体粒子が、組成物全重量に対して一般的に0.1乃至90%、好ましくは1乃至70%、更に好適には2乃至50%、例えば5乃至25%を占め、両親媒性シリコーンが、組成物全重量に対して一般的に0.1乃至20%、更に好適には0.1乃至10%を占め、残量は、液体脂肪相及び他の任意の添加剤からなる。

【0040】さらにまた、ゲル化ポリマー/シリコーンオイル質量比は、好ましくは0.1乃至50%である。

【0041】本発明によれば、疎水処理を施した親水性固体粒子を使用することもまた可能である。これは、疎水性化合物を用いる被覆またはグラフト化であって良い。被覆は、前記粒子に、脂肪相への導入前に、例えば製造の間にまたは原位置において、表面処理を施すことからなっている。

【0042】被覆または表面処理は、フッ素コーティング、例えばリン酸(酸又は塩)のペルフルオロアルキルモノエステルまたはジエステル、ペルフルオロポリエーテル、ペルフルオロカルボン酸またはペルフルオロスルホン酸、あるいはジエタノールアミンのペルフルオロアルキルホスフェート塩であってよい。

【0043】被覆は、フルオロシリコーンベースの被覆

またはグラフト化、例えばペルフルオロアルキル基を含むシランとのグラフト化であって良い。

【0044】表面処理はまた、シリコーン誘導体を用いて行なわれる、例えば、最初にヒドロゲノシラン基を含む反応性シリコーンとのグラフト化、ジメチルクロロシランなどのジオルガノシランとの、またはアルキルアルコキシシランとのグラフト化、グリシドキシプロピル基を含むシランとのグラフト化、ポリグリセリン化シリコーンでの被覆、またはシリコーングラフト化アクリルコポリマーまたはシリコーン-g-ポリアクリルコポリマーでの被覆であってよい。

【0045】N-アシルアミノ酸、例えばN-ラウロイルリシンでの被覆、ステアリン酸タイプの脂肪酸または脂肪酸の塩での被覆、レシチンでの被覆、及びエステルオイルでの被覆を使用することもまた可能である。分散剤もまた、本発明の組成物に加えてよい。

【0046】液体脂肪相は、少なくとも40重量%、更に好適には少なくとも50重量%のシリコーンオイルを含有することが有利であり、5000cSt未満、更に好適には3000cSt未満の粘度を有することが有利であるが、これは本発明に使用されるシリコーンポリマーは、低粘度のシリコーンオイル中への溶解度がより高いためである。これは、他の非シリコーンオイルまたはオイルの混合物を含有しても良い。

【0047】本発明に使用して良いシリコーンオイルは、特に揮発性または不揮発性で、直鎖上又は環状のポリジメチルシロキサン(PDMS)であってよく、これは室温で液体であり；ペンダント状及び/またはシリコーン鎖の末端にあるアルキル、アルコキシ、またはフェニル基(これらの基はそれぞれが2乃至24の炭素原子を含む)を含むポリジメチルシロキサン；フェニルシリコーン、例えばフェニルトリメチコーン、フェニルジメチコーン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコーン、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、及び2-フェニルエチルトリメチルシロキシシリケートであってよい。

【0048】液体脂肪相はまた、別の非シリコーンオイル、例えば以下：

・グリセリンの脂肪酸エステルからなり、高いトリグリセリド含量を有する炭化水素ベースの植物オイル(ここで前記脂肪酸は多様な鎖長を有し、これらの鎖は直鎖状または分枝状で飽和または不飽和であってよい)；これらのオイルは、特に、小麦胚芽油、コーンオイル、サンフラワーオイル、カリテバター、ヒマシ油、スウィートアーモンドオイル、マカダミアオイル、アプリコットオイル、大豆油、菜種油、綿実油、アルファルファオイル、ボビーオイル、パンプキンオイル、ゴマ油、マローオイル、アボカドオイル、ヘーゼルナッツオイル、グレープシードオイル、ブラックカラントシードオイル、オオマツヨイグサオイル、粟油、大麦油、キノアオイル、

オリーブオイル、ライ麦油、サフラワーオイル、キャンドルナッツオイル、パッションフラワーオイル、またはヤマイバラオイル；またはカプリル／カプリン酸トリグリセリド、例えばStearines Dubois社によって市販のもの、またはDynamit Nobel社によってMiglyol 810、812、及び818の名で市販のものである；

・式 $R^5COOR^6$ の合成オイルまたはエステル（式中、 $R^5$ は、直鎖状または分枝状の、1乃至40、更に好適には7乃至19の炭素原子を含む高級脂肪酸残基を表し、 $R^6$ は、1乃至40、更に好適には3乃至20の炭素原子を含む分枝状の炭化水素ベースの鎖を表し、ここでは $R^5 + R^6 \geq 10$ である）、例えばパーセリンオイル（セトステアリルオクタノエート）、イソプロピルイソノナノエート、 $C_{12}$ 乃至 $C_{15}$ アルキルベンゾエート、イソプロピルミリスレート、2-エチルヘキシルパルミテート、及び、アルコールまたはポリアルコールのオクタノエート、デカノエート、またはリシノーレート；ヒドロキシル化エステル、例えばイソステアリルラクテートまたはジイソステアリルマレート；及びペンタエリスリトールエステル；

・10乃至40の炭素原子を含む合成エーテル；  
・ $C_8$ 乃至 $C_{26}$ の脂肪アルコール、例えばオレイルアルコール；及び  
・これらの混合物；のような極性オイルを含んでも良い。

【0049】液体脂肪相はまた、無極性オイル、例えば、合成または鉱物起源の、直鎖状または分枝状の炭化水素またはフルオロカーボンを含んでも良く、これは揮発性または不揮発性であってよく、例えば揮発性流動パラフィン（例えばイソパラフィンまたはイソドデカン）または不揮発性流動パラフィン及びその誘導体、ワセリン、ポリデケン、水素化ポリイソブテン、例えばパーリウム及びスクアラン、及びこれらの混合物であって良

い。

【0050】一般的に、液体脂肪相は、組成物全重量に対して5乃至99%、更に好適には20乃至75%を占める。

【0051】本発明の組成物中においてゲル化剤として使用されるポリマーは、ポリオルガノシロキサンタイプのポリマー、例えば文献US-A-5874069[2]、US-A-5919441[3]、US-A-6051216[4]、及びUS-A-5981680[5]に記載のものである。

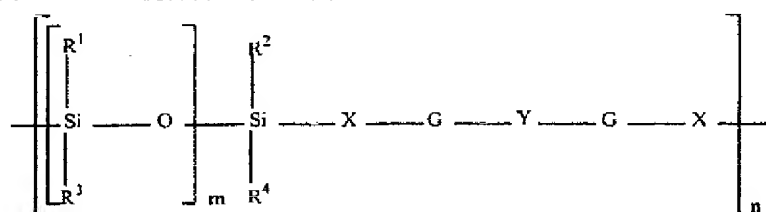
【0052】本発明によれば、ゲル化剤として使用されるポリマーは、以下の二つの群：

1) 水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基を含むポリオルガノシロキサン（これら二つの基は、ポリマー鎖中に位置する）；及び／または、  
2) 水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基を含むポリオルガノシロキサン（これら二つの基は、グラフトまたは分枝上に位置する）；に属して良い。

【0053】本発明が応用されるポリマーは固体であって良く、該ポリマーの水素相互作用を破壊することのできる水素相互作用を有する溶媒、例えば $C_2$ 乃至 $C_8$ 低級アルコール中、特にエタノール、*n*-プロパノール、またはイソプロパノール中に、本発明によるシリコンオイルの存在下とする前に予め溶解させておいてよい。これらの水素相互作用「破壊」溶媒を、共溶媒として使用することもまた可能である。これらの溶媒は、組成物中においても、当業者には周知である選択的蒸発によって除去してもよい。

【0054】ポリマー鎖中に水素相互作用を成立させることのできる二つの基を含むポリマーは、下式：

【化19】



（式中、

1)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、同一でも相違しても良く、以下：

・直鎖状、分枝状、または環状の、飽和または不飽和の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ 炭化水素ベースの基（鎖中に一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んでいてよく、部分的または完全にフッ素原子で置換されていてもよい）、

・一以上の $C_1$ 乃至 $C_4$ アルキル基で任意に置換された、 $C_6$ 乃至 $C_{10}$ アリール基、

・一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んでもよいポリオルガノシロキサン鎖、から選択される基を表し；

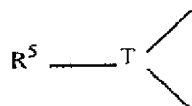
2) X基は、同一でも相違しても良く、直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{30}$ アルキレンジール基を表し、その鎖中に一以上の酸素及び／または窒素原子を含有して良い；

3) Yは、飽和または不飽和で、 $C_1$ 乃至 $C_{50}$ の直鎖状または分枝状の二価のアルキレン、アリーレン、シクロアルキレン、アルキルアリーレン、またはアリールア

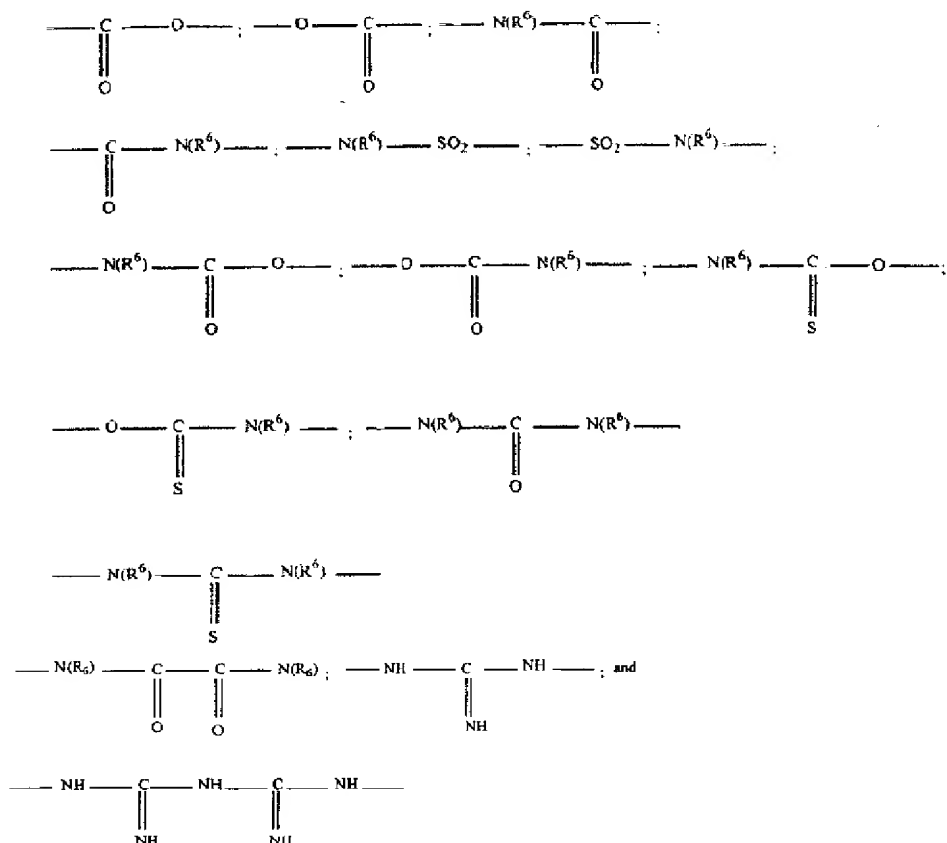
ルキレン基であり、一以上の酸素、硫黄、及び／または窒素原子を含んで良く、及び／または以下の原子または原子団の一つを置換基として担持して良い：フッ素、ヒドロキシル、 $C_3$  乃至  $C_8$  シクロアルキル、 $C_1$  乃至  $C_{40}$  アルキル、 $C_5$  乃至  $C_{10}$  アリール、1 乃至 3 の  $C_1$  乃至  $C_3$  アルキル基で任意に置換されたフェニル、 $C_1$  乃至  $C_3$  ヒドロキシアルキル、及び  $C_1$  乃至  $C_6$  アミノアルキル；または

4) Yは、下式：

【化20】



[式中、



[式中、 $R^6$  は、水素原子、または直鎖状または分枝状の  $C_1$  乃至  $C_{20}$  アルキル基を表す（ポリマーの  $R^6$  基の少なくとも 50% が水素原子を表し、ポリマーの G 基

・Tは、直鎖状または分枝状で、飽和または不飽和の、ポリオルガノシロキサン鎖で任意に置換された、 $C_3$  乃至  $C_{24}$  の三価または四価の炭化水素ベースの基（O、N、及びSから選択される一以上の原子を含んで良い）を表すか、またはTは、N、P、及びAlから選択される三価の原子を表し、

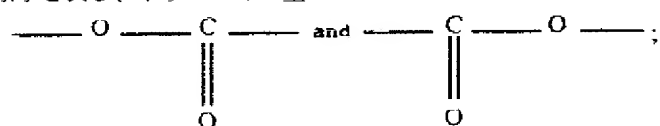
・ $R^5$  は、直鎖状または分枝状の  $C_1$  乃至  $C_{50}$  のアルキル基またはポリオルガノシロキサン鎖（一以上のエステル、アミド、ウレタン、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、及び／またはスルホンアミド基を含んで良い）を表し、これはポリマーの別の鎖に結合していても良いに相当する基を表し；

5) G基は、同一でも相違しても良く、下記：

【化21】

の少なくとも二つが下記：

【化22】



以外の基であることを条件とする）]より選択される二価の基を表す；

6) nは、2乃至500、好ましくは2乃至200の範囲の整数であり、mは1乃至1000、好ましくは1乃至

至700、更に好ましくは6乃至200の範囲の整数である）に相当する少なくとも一つの部分を含むポリマーであってよい。

【0055】本発明によれば、ポリマーの $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ 基の80%は、メチル、エチル、フェニル、及び3, 3, 3-トリフルオロプロピル基から選択される。

【0056】本発明によれば、Yは多様な二価の基を表してよく、更に、ポリマーまたはコポリマーの他の部分と結合を成立させることが可能な、一または二つの空の原子価を任意に含む。好ましくは、Yは、下記：

a) 直鎖状の $C_1$ 乃至 $C_{20}$ 、好ましくは $C_1$ 乃至 $C_{10}$ アルキレン基、

b)  $C_3$ 乃至 $C_6$ 分枝状アルキレン基（環及び非共役不飽和を含んで良い）、

c)  $C_5$ 乃至 $C_6$ シクロアルキレン基、

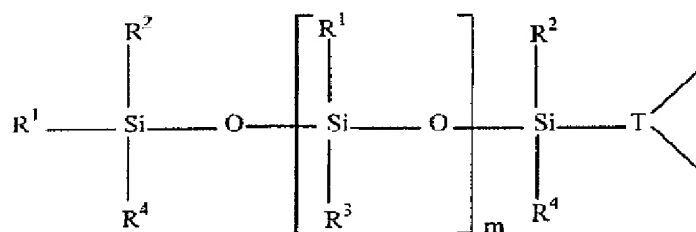
d) 一以上の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ アルキル基で任意に置換されたフェニレン基、

e) 1乃至5のアミド基を含む $C_1$ 乃至 $C_{20}$ アルキレン基、

f) ヒドロキシル、 $C_3$ 乃至 $C_8$ シクロアルカン、 $C_1$ 乃至 $C_3$ ヒドロキシアリル、及び $C_1$ 乃至 $C_6$ アルキルアミン基から選択される一以上の置換基を含む $C_1$ 乃至 $C_{20}$ アルキレン基、

g) 下式：

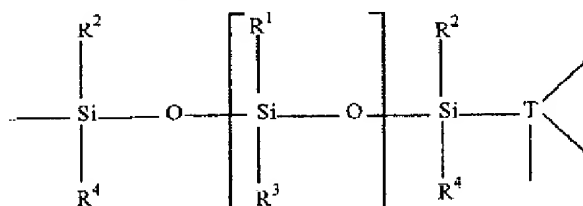
【化23】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、T、及びmは、上記の通りである〕のポリオルガノシロキサン鎖、及び

h) 下式：

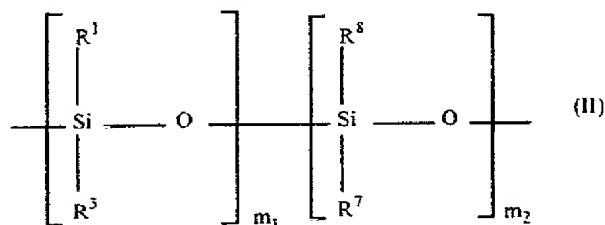
【化24】



のポリオルガノシロキサン鎖、より選択される基を表す。

下式 (II)：

【化25】



〔式中、

・ $R^1$ 及び $R^3$ は、同一でも相違しても良く、式(I)について以上に定義したとおりであり、

・ $R^7$ は、 $R^1$ 及び $R^3$ について上記したとおりであり、または式-X-G- $R^9$ （式中、X及びGは式(I)について以上に定義したとおりである）の基を表し、 $R^9$ は、水素原子、または直鎖状、分枝状、または環状で、飽和または不飽和の $C_1$ 乃至 $C_{50}$ 炭化水素ベースの基（鎖中にO、S、及びNから選択される一以上の原子を任意に含む、一以上のフッ素原子及び／または一以上のヒドロキシル基で任意に置換されても良い）または一以上の $C_1$ 乃至 $C_4$ アルキル基で任意に置換されたフ

ェニル基を表し、

・ $R^8$ は、式-X-G- $R^9$ （式中、X、G、及び $R^9$ は以上に定義したとおりである）の基を表し、

・ $m_1$ は、1乃至998の範囲の整数であり、

・ $m_2$ は、2乃至500の範囲の整数である〕に相当する少なくとも一つの部分を含むポリマーであってよい。

【0058】本発明によれば、ゲル化剤として使用されるポリマーは、ホモポリマー、すなわち、幾つかの同一部分、特に式(I)または式(II)の部分を含むポリマーであってよい。

【0059】本発明によれば、式(I)の幾つかの異なる部分を含むコポリマーからなるポリマー、すなわち、



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $G$ 、 $Y$ 基、 $m$ 、及び $n$ が、一つの部分において相違するポリマーを使用することもまた可能である。該コポリマーはまた、式(II)の幾つかの部分から形成されてもよく、ここでは $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m_1$ 、及び $m_2$ は、少なくとも一つの部分において相違している。

【0060】式(I)の少なくとも一つの部分及び式(II)の少なくとも一つの部分を含むコポリマーを使用することも可能であり、式(I)の部分及び式(II)の部分は、同一でも互いに相違していてもよい。

【0061】本発明の一つの変形によれば、エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメ

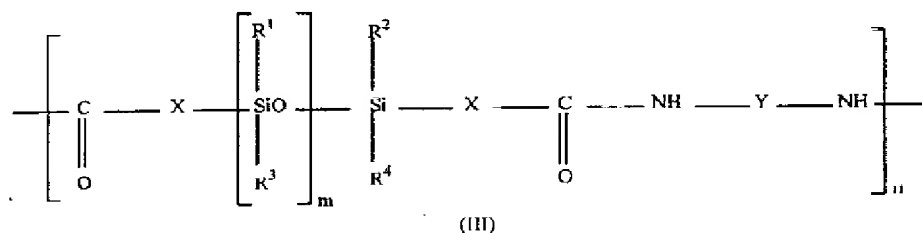
ート、ウレア、及びチオウレア基、及びこれらの混合物から選択される水素相互作用を成立させることのできる二つの基を含む、少なくとも一つの炭化水素ベースの部分に更に含むコポリマーを使用することが可能である。

【0062】これらのコポリマーは、ブロックコポリマーまたはグラフト化コポリマーであってよい。

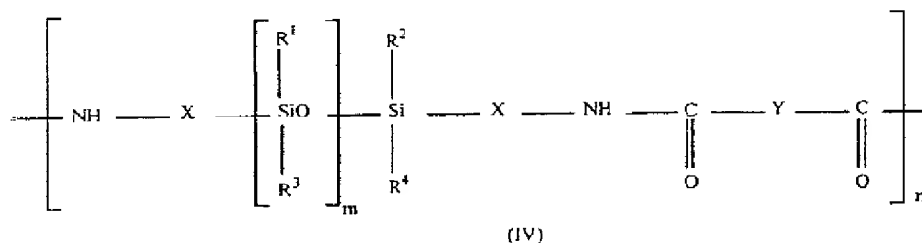
【0063】本発明の第一の実施態様によれば、水素相互作用を成立させることのできる基は、式-C(O)NH-及び-HN-C(O)-のアミド基である。

【0064】この場合は、ゲル化剤は、式(III)または(IV)：

【化26】



【化27】

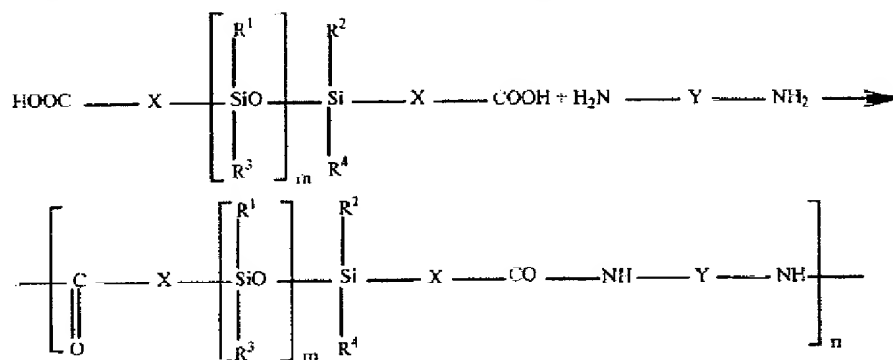


[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ 、及び $n$ は、以上に定義した通りである]の少なくとも一つの部分を含むポリマーであってよい。

【0065】こうした部分は、以下：

・下記：

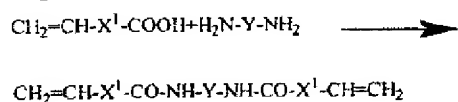
【化28】



の反応スキームにしたがう、 $\alpha$ 、 $\omega$ -カルボン酸末端と一以上のジアミンとの縮合反応；

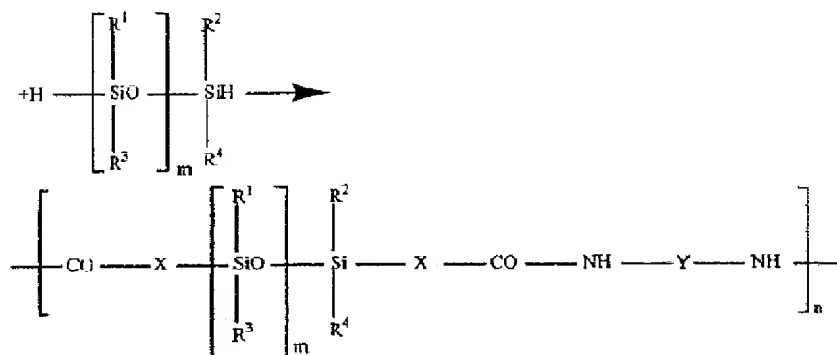
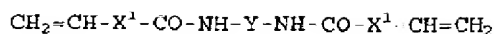
・下記：

【化29】



の反応スキームにしたがう、二分子の $\alpha$ -不飽和カルボン酸とジアミンとの反応に次ぎ、下記：

【化30】

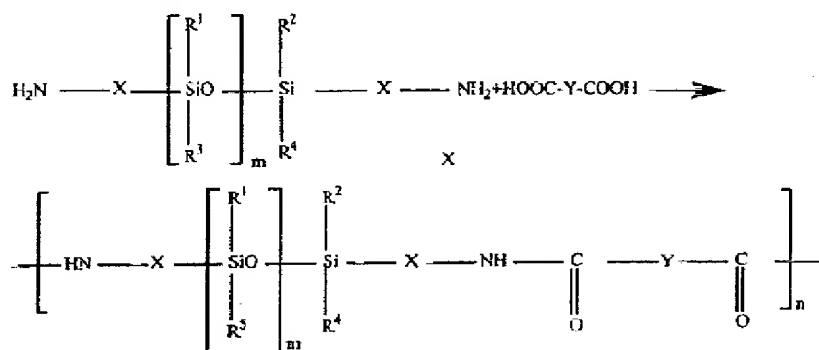


[式中、 $\text{X}^1-(\text{CH}_2)_2-$ は、以上に定義したXに相当し、Y、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、及びmは、以上に定義したとおりである]のスキームにしたがう、エチレ

ン性不飽和へのシロキサンへの添加；

・下記：

【化31】



の反応スキームにしたがう、 $\alpha$ 、 $\omega$ - $\text{NH}_2$ 末端を含むシリコンと式 $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$ との反応；のいずれかによって得てよい。

【0066】式(III)または(IV)のこれらのポリアミドにおいては、mは特に、好ましくは1乃至700、より好ましくは15乃至500、更に好適には15乃至45の範囲内であり、nは特に、1乃至500、好ましくは1乃至100、更に好適には4乃至25の範囲内であって、

・Xは、好ましくは、1乃至30の炭素原子、特に3乃至10の炭素原子を含む、直鎖状または分枝状のアルキレン鎖であり、

・Yは、好ましくは、アルキレン鎖であって、直鎖状または分枝状であり、または環及び／または不飽和を含んでよい、1乃至40の炭素原子、特に1乃至20の炭素原子、更に好適には2乃至6の炭素原子、とりわけ6の炭素原子を含む。

【0067】式(III)及び(IV)において、X及びYを表すアルキレン基は、そのアルキレン部分に下記：

- 1) 1乃至5のアミド、ウレア、またはカルバメート基、
- 2)  $\text{C}_5$ または $\text{C}_6$ のシクロアルキル基、及び
- 3) 1乃至3の同一又は相違する $\text{C}_1$ 乃至 $\text{C}_3$ アルキル

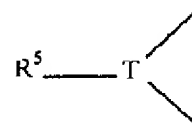
基で任意に置換されたフェニレン基、の成分の少なくとも一を任意に含有可能である。

【0068】式(III)及び(IV)において、アルキレン基はまた、

- ・ヒドロキシアルキル基、
- ・ $\text{C}_3$ 乃至 $\text{C}_9$ シクロアルキル基、
- ・1乃至3の $\text{C}_1$ 乃至 $\text{C}_{40}$ アルキル基、
- ・1乃至3の $\text{C}_1$ 乃至 $\text{C}_3$ のアルキル基で任意に置換されたフェニル基、
- ・ $\text{C}_1$ 乃至 $\text{C}_9$ のヒドロキシアルキル基、及び
- ・ $\text{C}_1$ 乃至 $\text{C}_6$ のアミノアルキル基、からなる群より選択される少なくとも一つの成分で置換されている。

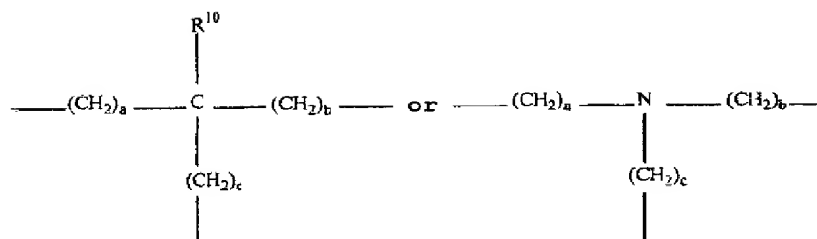
【0069】これらの式(III)及び(IV)において、Yはまた、下式：

【化32】



[式中、 $\text{R}^5$ は、ポリオルガノシロキサン鎖を表し、Tは下式：

【化33】



〔式中、a、b、及びcは、個別に1乃至10の範囲の整数であり、R<sup>10</sup>は水素原子、またはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>について定義したとおりである〕の基を表す〕を表してよい。

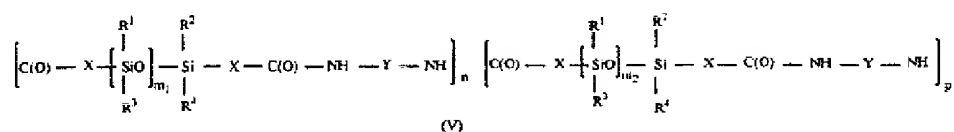
【0070】これらの式(III)及び(IV)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、個別に、直鎖状または分枝状のC<sub>1</sub>乃至C<sub>40</sub>のアルキル基、好ましくはCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、またはイソプロピル基、ポリオルガノシロキサン鎖、または1乃至3のメチルも

しくはエチル基で任意に置換されたフェニル基を表す。

【0071】これまで見てきたように、該ポリマーは、式(III)及び(IV)の同一または相違する部分を含んでも良い。

【0072】したがって、該ポリマーは、異なる長さの式(III)及び(IV)の幾つかの部分を含むポリアミド、すなわち、下式：

【化34】

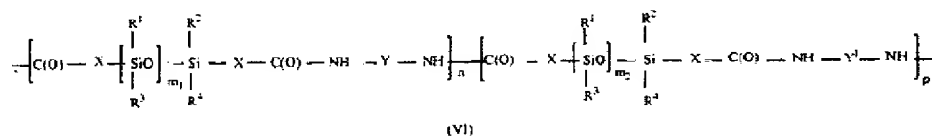


〔式中、X、Y、n、及びR<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>は、上記の意味を有し、m<sub>1</sub>、及びm<sub>2</sub>は、相違して1乃至1000の範囲から選択され、pは、2乃至300の範囲の整数である。〕に相当するポリアミドであって良い。

【0073】この式において、該部分は、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、交互共重合体のいずれか

を形成するように構成化されて良い。このコポリマーにおいて、該部分は、長さが異なるのみならず、化学構造も異なっており、例えば異なるY基を含む。この場合は、該コポリマーは、下式：

【化35】



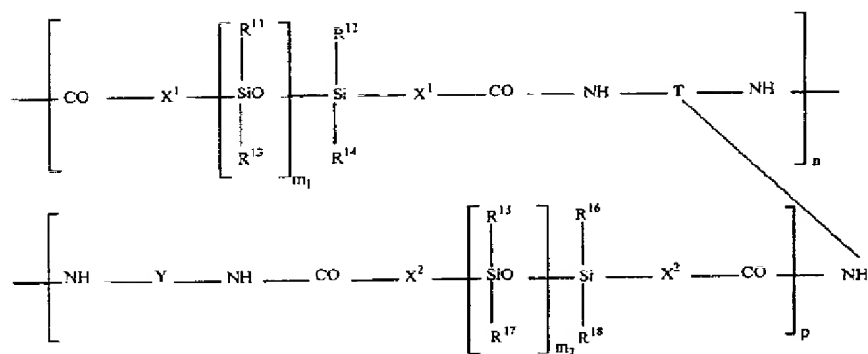
〔式中、R<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>、X、Y、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、n、及びpは、上記の意味を有し、Y<sup>1</sup>はYとは相違するがYについて定義された基から選択される〕に相当して良い。前述のように、様々な部分が、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、交互共重合体のいずれかを形成するように構成化されて良い。

【0074】本発明の、この第一の実施態様におい

て、ゲル化剤は、グラフト化コポリマーからなっても良い。したがって、シリコンユニットを含むポリアミドは、グラフト化しても、アミド基を含むシリコン鎖と任意に架橋しても良い。こうしたポリマーは、三官能性アミンを用いて合成されても良い。

【0075】この場合は、該コポリマーは、下式：

【化36】



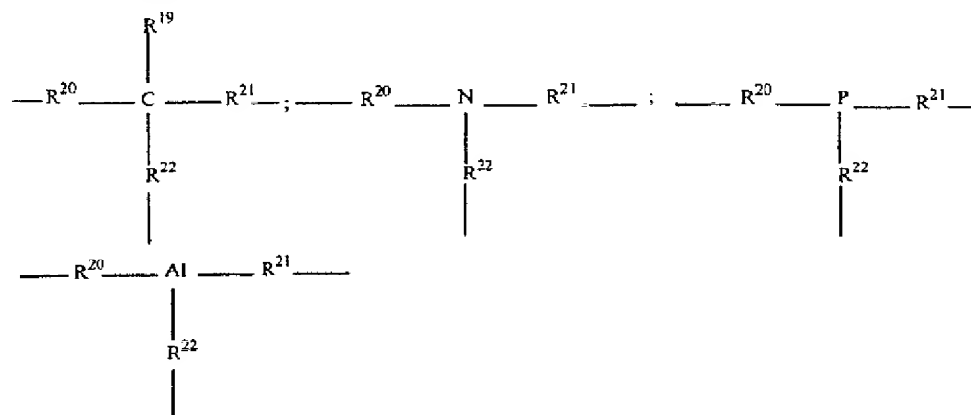
(VII)

[式中、 $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^2$  は、同一でも相違しても良く、式 (I) 中の  $\text{X}$  について記載した意味を有し、 $n$  は式 (I) に定義したとおりであり、 $\text{Y}$  及び  $\text{T}$  は式 (I) に定義した通りであり、 $\text{R}^{11}$  乃至  $\text{R}^{18}$  は、 $\text{R}^1$  乃至  $\text{R}^4$  と同じ基から選択され、 $m_1$  及び  $m_2$  は 1 乃至 1000 の範囲の数であり、 $p$  は 2 乃至 500 の範囲の整数である]の少なくとも一つの部分を含んで良い。

【0076】式 (VII) においては、

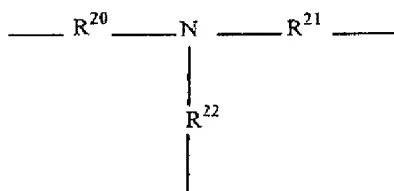
- ・  $p$  が 1 乃至 25、更に好ましくは 1 乃至 7 の範囲内であり、
- ・  $\text{R}^{11}$  乃至  $\text{R}^{18}$  はメチル基であり、
- ・  $\text{T}$  は、下式：

【化37】



[式中、 $\text{R}^{19}$  は、水素原子、または  $\text{R}^1$  乃至  $\text{R}^4$  について定義された基より選択される基であり、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、及び  $\text{R}^{22}$  は個別に直鎖状または分枝状のアルキレン基であり、更に好ましくは下式：

【化38】



に相当し、特に  $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、及び  $\text{R}^{22}$  は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  を表す]の一つに相当し、

- ・  $m_1$  及び  $m_2$  は、15 乃至 500、更に好ましくは 15 乃至 45 の範囲内であり、
- ・  $\text{X}_1$  及び  $\text{Y}_2$  は、 $-(\text{CH}_2)_{10}-$  を表し、
- ・  $\text{Y}$  は、 $-\text{CH}_2-$  を表す、ことが好ましい。

【0077】式 (VII) のグラフト化シリコン部分を含むこれらのポリアミドは、式 (II) のポリアミドシリ

コンと共重合化されてブロックコポリマー、交互共重合体、またはランダムコポリマーを形成しても良い。該コポリマー中におけるグラフト化シリコン部分 (VI I) の重量パーセンテージは、0.5 乃至 30 重量%の範囲であって良い。

【0078】本発明によれば、これまで見てきたように、シリコンユニットはポリマーの主鎖もしくはバックボーン中にあってもよいが、グラフト化またはペンダント鎖中に存在しても良い。主鎖中においては、シロキサンユニットは、上述のセグメントの形態であって良い。ペンダントまたはグラフト化された鎖中では、シロキサンユニットは、個別にまたはセグメントとして見られる。

【0079】本発明によれば、好ましいシロキサンベースのポリアミドは、

- ・ 式 (III) (式中、 $m$  は 15 乃至 50) のポリアミド；
- ・ 二以上のポリアミドの混合物であって、少なくとも一つのポリアミドにおいて  $m$  の値が 15 乃至 50 であり、

少なくとも一つのポリアミドにおいて $m$ の値が30乃至50である；

・式(V)のポリマーであって、 $m_1$ が15乃至50の範囲から選択され、 $m_2$ が30乃至500の範囲から選択され、 $m_1$ に相当する部分がポリアミド全重量の1乃至99重量%を占め、 $m_2$ に相当する部分がポリアミド全重量の1乃至99重量%を占める；

・以下：

1) 80乃至99重量%のポリアミド(ここで $n$ は2乃至10、特に3乃至6に等しい)及び

2) 1乃至20%のポリアミド(ここで $n$ は5乃至500、特に6乃至1000の範囲内である)を組み合わせ、式(III)のポリアミドの混合物；

・式(VI)(式中、 $Y$ 及び $Y^1$ 基の少なくとも一つが少なくとも一つのヒドロキシル置換基を含む)に相当するポリアミド；

・二価酸に代えて、活性化された二価酸(塩化二酸、二無水物、またはジエステル)の少なくとも一つの部分を用いて合成された、式(III)のポリアミド；

・式(III)(式中、 $X$ が $-(CH_2)_3-$ または $-(CH_2)_{10}$ を表す)のポリアミド；及び

・例えばオクタリルアミン、オクタノール、ステアリン酸、及びステアリルアルコール等の脂肪酸、脂肪アルコール、及び脂肪アミンを含む、一官能性アミン、一官能性酸、一官能性アルコールからなる群より選択される一官能性鎖をポリアミド末端に有する式(III)のポリアミド；である。

【0080】本発明によれば、ポリマー鎖の末端基は、下記：

・合成中に、 $C_1$ 乃至 $C_{50}$ モノアルコールを導入することによって $C_1$ 乃至 $C_{50}$ アルキルエーテル基で、

・シリコンが $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミン化されるならば一価酸を、シリコンが $\alpha$ 、 $\omega$ -ジカルボン酸であるならばモノアミンを、阻止基とすることによって $C_1$ 乃至 $C_{50}$ アルキルアミド基で、終端してよい。

【0081】本発明の一つの変形としての実施態様によれば、シリコンポリアミドと炭化水素ベースのポリアミドとのコポリマー、すなわち式(III)または(IV)の部分と炭化水素ベースのポリアミド部分とを含むコポリマーを使用することが可能である。この場合、ポリアミド-シリコン部分が炭化水素ベースのポリアミドの末端に位置してもよい。

【0082】シリコンを含むポリアミドベースのゲル化剤は、脂肪酸二量体に基づくポリアミドのシリルアミド化によって製造しても良い。このアプローチには、末端部位としてポリアミド状に存在する遊離酸部位の、オルガノシロキサン-モノアミン及び/またはオルガノシロキサン-ジアミンとの反応(アミド化反応)、あるいはまた、オリゴシロキサンアルコールまたはオリゴシロキサジオールとの反応(エステル化反応)が含まれ

る。エステル化反応には、当業界において既知であり、酸触媒の存在が必要である。アミド化またはエステル化反応のために使用される遊離酸部位を含むポリアミドについては、酸末端基を比較的多数有すること(例えば15乃至20の高い酸価を有するポリアミド)が望ましい。

【0083】炭化水素ベースのポリアミドの遊離酸部位のアミド化のためには、1乃至300、とりわけ2乃至50、更に好適には2、6、9、5、12、13、5、23、または31のシロキサン基を有するシロキサンジアミンを、脂肪酸二量体に基づく炭化水素ベースのポリアミドとの反応に使用してもよい。13、5のシロキサン基を含むシロキサンジアミンが好ましく、13、5のシロキサン基を含むシロキサンジアミン及び多数のカルボン酸末端基を含むポリアミドを用いると最良の結果が得られる。

【0084】反応は、キシレン中で行って共沸蒸留により生成した水を溶液から除いても、高めの温度(約180乃至200℃)にて溶媒無しに行っても良い。典型的には、アミド化の有効性及び反応速度は、シロキサンジアミンがより長い場合、すなわちシロキサン基の数が多い場合に、低減される。遊離アミン部位は、ジアミノシロキサンの最初のアミド化反応の後に、これらをシロキサン酸と反応させることにより、または安息香酸などの有機酸と反応させることにより、ブロックしても良い。

【0085】ポリアミド上の遊離酸部位のエステル化は、沸騰キシレン中にて、試薬全重量に対して約1重量%のパラ-トルエンスルホン酸を触媒として用いて行っても良い。

【0086】これらの反応は、ポリアミドのカルボン酸末端基上で行われ、結果としてポリマー鎖の末端のみにシリコン部分が導入される。

【0087】遊離アミン基を含むポリアミドを使用し、酸基を含むシロキサンとのアミド化反応によって、ポリアミド-シリコンのコポリマーを調製することもまた可能である。

【0088】炭化水素ベースのポリアミドとシリコンポリアミドとのコポリマーに基づくゲル化剤を、例えば、エチレン-ジアミン成分を有するポリアミドをオリゴシロキサン- $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミンを高温(例えば200乃至300℃)で用いてアミド基転移することにより、当初のポリアミドのオリゴシロキサン成分がオリゴシロキサンジアミンで置き換えられるようにアミド基転移を行って、調製することもまた可能である。炭化水素ベースのポリアミドとポリアミド-シリコンとのコポリマーはまた、ペンダントオリゴシロキサン基を有する炭化水素ベースのポリアミドバックボーンを含むグラフト化コポリマーであってもよい。

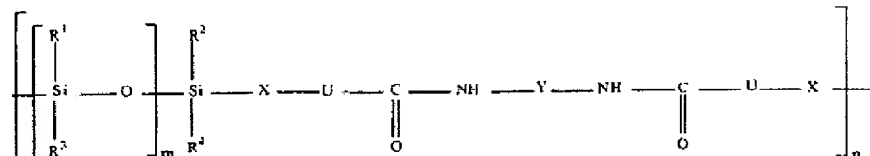
【0089】これは、例えば、

・脂肪酸二量体に基づくポリアミド中における不飽和結

合のヒドロシリル化：

- ・ポリアミドのアミド基のシリル化；
- ・酸化による、すなわち、不飽和基のアルコール又はシオールへの酸化によってヒドロキシル基を形成し、これがシロキサンカルボン酸またはシロキサンアルコールと反応することによる、不飽和ポリアミドのシリル化、によって得られても良い。

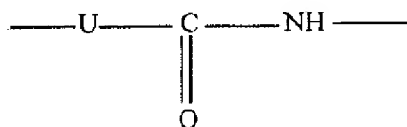
【００９０】本発明の第二の実施態様によれば、ゲル化剤は、ウレタンまたはウレア基を含むコポリマーまた



(VII)

〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ 、及び $n$ は、式（I）について記載した意味を有し、 $U$ が-O-または-NH-を表して、下式：

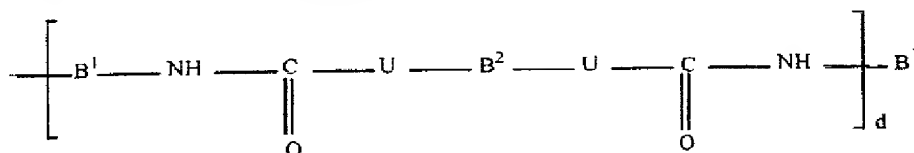
【化40】



がウレタンまたはウレア基に相当する]に相当する少なくとも一つの部分を含むポリマーであってよい。

【0093】この式(VIII)において、Yは、 $C_1$ 乃至 $C_{15}$ アルキル基または $C_5$ 乃至 $C_{10}$ アリール基で任意に置換された、直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ アルキレン基であってよい。好ましくは、 $-(CH_2)_6$ -基が使用される。

【0094】Yはまた、 $C_5$  乃至  $C_{12}$  の脂環族または



(IX)

〔式中、 $B^1$  は、Yについて前記した基より選択される基であり、Uは-O-または-NH-であり、 $B^2$  は、

- ・直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ のアルキレン基であって、カルボン酸またはスルホン酸基、あるいは中性化可能または四級化可能な第四級アミン基などのイオン化可能基を任意に担持可能なもの、
- ・ $C_5$ 乃至 $C_{12}$ のシクロアルキレン基であって、アルキル置換基、例えば1乃至3のメチルまたはエチル基、またはアルキレンを任意に担持するもの、例えばジオール基：シクロヘキサンジメタノール、
- ・任意に $C_1$ 乃至 $C_3$ アルキル置換基を担持しても良いフェニレン基、
- ・下式：

はホモポリマーからなる。

【0091】上述のように、該ポリマーは、二以上のウレタン及び／またはウレア基を含むポリオルガノシロキサン部分を、ポリマーのバックボーン中または側鎖上またはペンダント基としてのいずれのように含んでも良い。

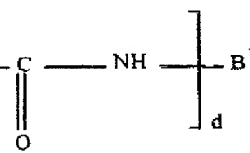
【0092】バックボーン中に少なくとも二つのウレタン及び／またはウレア基を含むポリマーは、下式：

【化39】

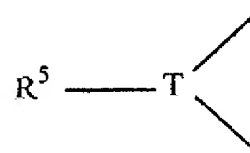
芳香族基を表し、これは $C_1$ 乃至 $C_{15}$ のアルキル基または $C_5$ 乃至 $C_{10}$ のアリール基で置換されても良く、例えば、メチレン-4、4-ビスクロヘキシル基、イソホロンジイソシアネートから誘導される基から選択される基、2、4-及び2、6-トルイレン、1、5-ナフチレン、p-フェニレン、及び4、4'-ビフェニレンメタンを表す。一般的に、Yは直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ のアルキレン基または $C_4$ 乃至 $C_{12}$ のシクロアルキレン基を表すことが好ましい。

【0095】Yはまた、数個のジイソシアネート分子と、ジオールまたはジアミンタイプのカップリング剤の一つ以上の分子との縮合物に相当するポリウレタンまたはポリウレアブロックを表しても良い。この場合には、Yはアルキレン鎖中に幾つかのウレタンまたはウレア基を含む。これは、下式：

【化4 1】



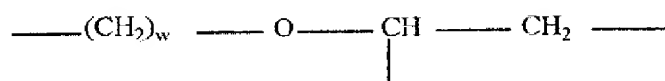
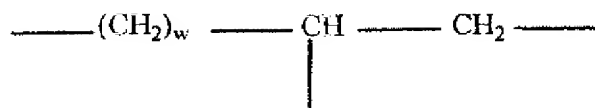
【化42】



(式中、Tは炭化水素ベースの三価の基であり、酸素、硫黄、及び窒素などの一以上のヘテロ原子を含んで良く、R<sup>5</sup>は、ポリオルガノシロキサン鎖または、直鎖状または分枝状のC<sub>1</sub>乃至C<sub>50</sub>のアルキル鎖である)の基、から選択される]に相当しても良い。

【0096】Tは、例えば、下記のいずれか：

【化43】



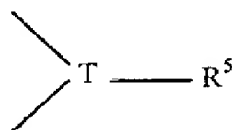
[ここで、 $w$ は1乃至10の範囲の整数であり、 $R^5$ はポリオルガノシロキサン鎖である]を表す。

【0097】 $Y$ が直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ アルキレン基である場合、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基及び $-(\text{CH}_2)_6$ -基が好ましい

【0098】 $Y$ について上記した式において、 $d$ は0乃至5、好ましくは0乃至6の範囲の整数であって良く、更に好ましくは1または2に等しい。

【0099】好ましくは、 $B^2$ は、直鎖状または分枝状の $C_1$ 乃至 $C_{40}$ アルキレン基、特に $-(\text{CH}_2)_2$ -基または $-(\text{CH}_2)_6$ -基または下式の基：

【化44】



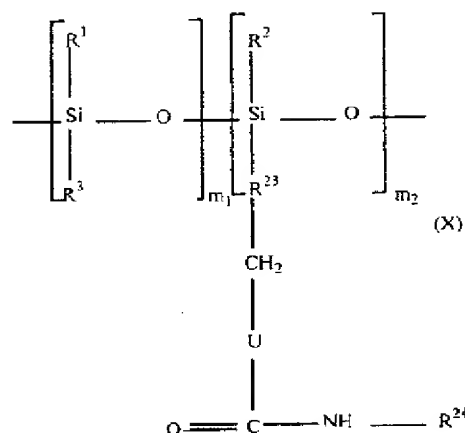
[ここで、 $R^5$ は、ポリオルガノシロキサン鎖である]である。

【0100】前述のように、ゲル化剤を構成するポリマーは、様々な長さ及び／または構成のシリコンウレタン及び／またはシリコンウレア部分から形成されて良く、ブロックまたはランダムコポリマーの形態であって良い。

【0101】本発明によれば、該シリコンは、バックボーン中にではなく、分枝側鎖としてウレタン及び／またはウレア基を含んでも良い。

【0102】この場合は、該ポリマーは、少なくとも一つの下式：

【化45】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m_1$ 、及び $m_2$ は、式(I)について前記した意味を有し、

・ $U$ は、 $O$ または $NH$ を表し、  
・ $R^{23}$ は、 $O$ 及び $N$ より選択される一以上のヘテロ原子、またはフェニレン基を任意に含む、 $C_1$ 乃至 $C_{40}$ のアルキレン基を表し、

・ $R^{24}$ は、直鎖状、分枝状、または環状で、飽和又は不飽和の $C_1$ 乃至 $C_{50}$ のアルキル基、及び1乃至3の $C_1$ 乃至 $C_3$ アルキル基で任意に置換されたフェニル基から選択される]の部分を含んでも良い。

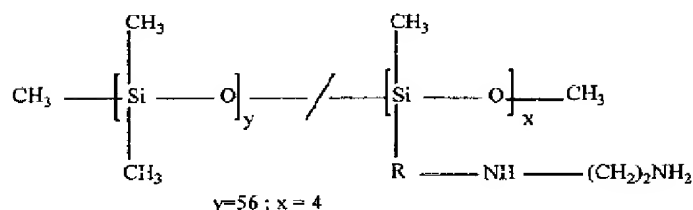
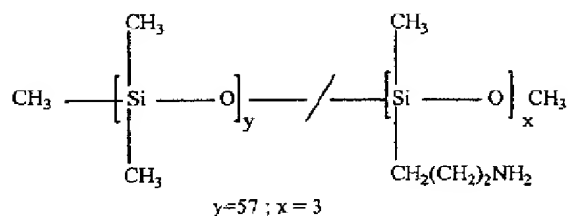
【0103】式(X)の少なくとも一つの部分を含むポリマーは、シロキサンユニットとウレアまたはウレタン基とを含み、これらは本発明の組成物中においてゲル化剤として使用しても良い。

【0104】シロキサンポリマーは、分枝によって単一のウレアまたはウレタン基を有して良く、または二つのウレアまたはウレタン基を含む分枝を有してもよく、あるいはまた、これらはウレアまたはウレタン基を一つ含む分枝ウレアまたはウレタン基を二つ含む分枝とを取り混ぜて含んでも良い。

【0105】これらは、一又は二つのアミノ基を分枝化によって含む、分枝化ポリシロキサンから、これらポリシロキサンをモノイソシアネートと反応させることによって得てもよい。

【0106】アミノ及びジアミノ分枝を含む、このタイプの出発ポリマーの例としては、下式：

【化46】



に相当するポリマーを挙げることができる。

【0107】これらの式において、[/]の記号は、該セグメントが、無作為の順序で様々な長さのものであって良いことを示し、Rは、好ましくは1乃至6の炭素原子、更に好適には1乃至3の炭素原子を含む、直鎖状の脂肪族鎖を表す。

【0108】分枝を含むこうしたポリマーは、ポリマー分子毎に少なくとも三つのアミノ基を含むシロキサンポリマーを、単官能性基を一つだけ含む化合物（例えば、酸、イソシアネート、またはイソチオシアネート）と反応させることによって形成してもよく、この単官能性基をアミノ基の一つと反応させて水素相互作用を成立させることのできる基を形成しても良い。アミノ基は、水素相互作用を成立させることのできる基がシロキサンポリマーの主鎖から延びる側鎖上に形成されるように、これらの側鎖上にあっても良く、或いはまたアミノ基は、水素相互作用することのできる基がポリマーの末端基とな

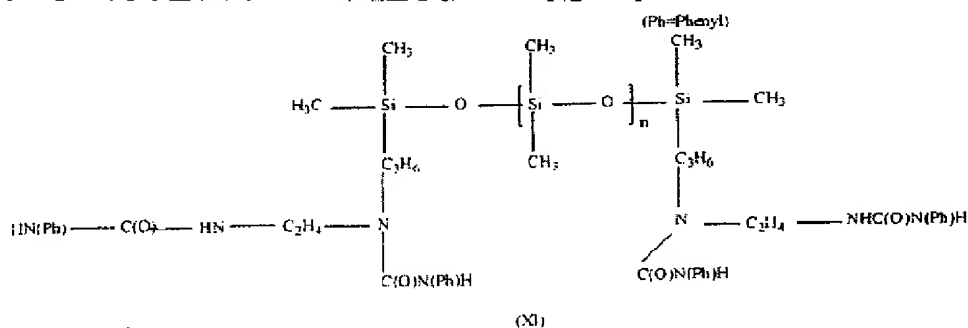
るように、主鎖の末端にあっても良い。

【0109】シロキサンユニットと水素相互作用を成立させることのできる基とを含むポリマーを形成するための操作としては、シロキサンジアミンとジイソシアネートとのシリコーン溶媒中における反応を挙げることができ、直接ゲルが提供される。該反応は、シリコーン流体中で行われて良く、得られる生成物は高温ではシリコーン流体中に溶解されているが、系の温度を減少させるとゲルを形成する。

【0110】本発明による組成物中への導入に好ましいポリマーは、シリコーン-ウレアコポリマーであり、これは直鎖上であって、これはポリマーのバックボーン中に水素相互作用を成立させることのできる基としてウレア基を含む。

【0111】四つのウレア基で終端するポリシロキサンの例示として、下式：

【化47】

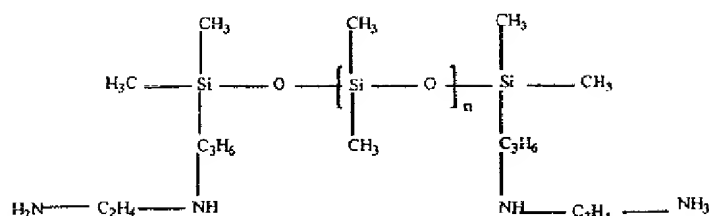


[式中、Phはフェニル基であり、nは0乃至300、特に0乃至100、例えば50の数である]のポリマーを挙げることができる。

【0112】このポリマーは、アミノ基を含む下記のポリシロキサン：

【化48】





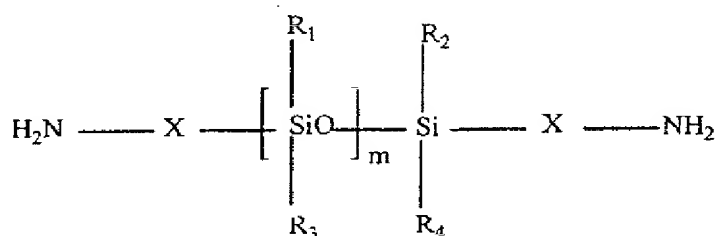
(n-50)

をフェニルイソシアネートと反応させることによって得られる。

【0113】シリコンポリマーの鎖中にウレアまたは

ウレタン基を含む、式 (VIII) のポリマーは、 $\alpha$ 、 $\omega$ -NH<sub>2</sub> または -OH 末端基を含む、下式：

【化49】



[式中、 $m$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $X$ は、式(I)について定義される通りである]のシリコーンと、ジイソシアネート $OCN-Y-NCO$ (式中 $Y$ は式(I)について記載した意味を有する)と、任意に式 $H_2N-B^2-NH_2$ または $HO-B^2-OH$ (式中、 $B^2$ は式(IX)において定義したとおりである)のジオールまたはジアミンカップリング剤との反応によって得てもよい。

【0114】二つの試薬、ジイソシアネートとカップリング剤との間の化学量割合により、Yは式(IX)を有し

てよく、ここで  $d$  は 0 に等しいか、または  $d$  は 1 乃至 5 に等しい。

【0115】式(II)または(III)のポリアミドシリコンの場合のように、本発明においては、様々な長さ及び構造の部分を含み、特にその長さがシリコンユニットの数によって相違する、ポリウレタンまたはポリウレタシリコンを使用することが可能である。この場合には、該ポリマーは、例えば、下式：

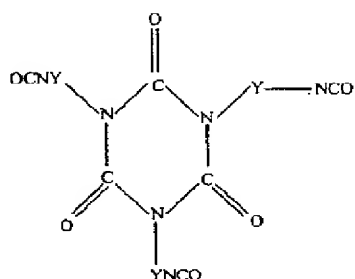
【化50】



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 、及び $U$ は、式(VIII)について定義される通りであり、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n$ 、及び $p$ は、式(V)に定義される通りである]に相当して良い。

【0116】分枝状ポリウレタンまたはポリウレアシリ  
コーンは、ジイソシアネートOCN-Y-NCOに代えて  
下式：

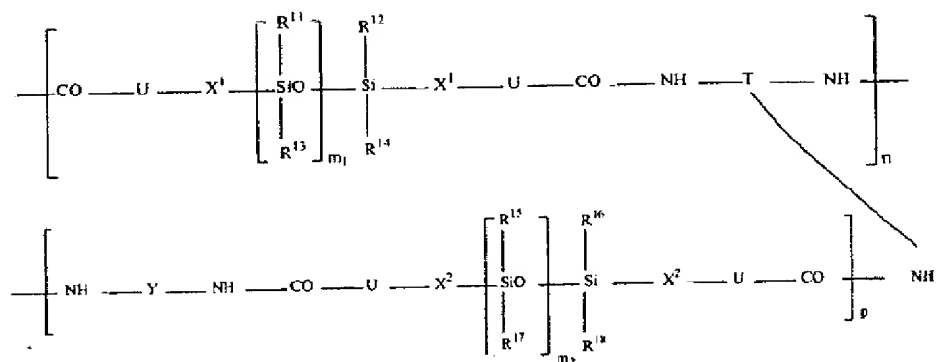
【化5 1】



のトリイソシアネートを使用して得てもよい。

【0117】水素相互作用を成立させることのできる基を有するオルガノシロキサン鎖を含む分枝を含む、ポリウレタンまたはポリウレアシリコンがこうして得られる。こうしたポリマーは、例えば、下式：

【化5 2】



(XIII)

[式中、 $X^1$  及び  $X^2$  は、同一でも相違しても良く、式 (I) において  $X$  について記載した意味を有し、 $n$  は式 (I) に定義される通りであり、 $Y$  及び  $T$  は式 (I) に定義される通りであり、 $R^{11}$  乃至  $R^{18}$  は、 $R^1$  乃至  $R^4$  と同じ基から選択され、 $m_1$  及び  $m_2$  は 1 乃至 1000 の範囲の数であり、 $p$  は 2 乃至 500 の範囲内の整数である]に相当する部分を含む。

【0118】ポリアミドの場合には、このコポリマーは分枝のないポリウレタンシリコン部分を含むことも可能である。

【0119】本発明のこの第二の実施態様においては、好ましいシロキサンベースのポリウレア及びポリウレタンは、

- ・式 (VIII) (式中、 $m$  は 15 乃至 50) のポリマー；
- ・二以上のポリマーの混合物であって、少なくとも一つのポリマーにおいて  $m$  の値が 15 乃至 50 であり、少なくとも一つのポリマーにおいて  $m$  の値が 30 乃至 50 である；

- ・式 (XII) のポリマーであって、 $m_1$  が 15 乃至 50 の範囲から選択され、 $m_2$  が 30 乃至 500 の範囲から選択され、 $m_1$  に相当する部分がポリマー全重量の 1 乃至 99 重量%を占め、 $m_2$  に相当する部分がポリマー全重量の 1 乃至 99 重量%を占める；

- ・以下：

- 1) 80 乃至 99 重量%のポリマー (ここで  $n$  は 2 乃至 10、特に 3 乃至 6 に等しい) 及び

- 2) 1 乃至 20%のポリマー (ここで  $n$  は 5 乃至 500、特に 6 乃至 1000 の範囲内である) を組み合わせた、式 (VIII) のポリマーの混合物；

- ・式 (VIII) (式中、 $Y$  基の少なくとも一つが少なくとも一つのヒドロキシル置換基を含む) の二つの部分を含むコポリマー；

- ・二価酸に代えて、活性化された二価酸 (塩化二酸、二無水物、またはジエステル) の少なくとも一つの部分を用いて合成された、式 (VIII) のポリマー；

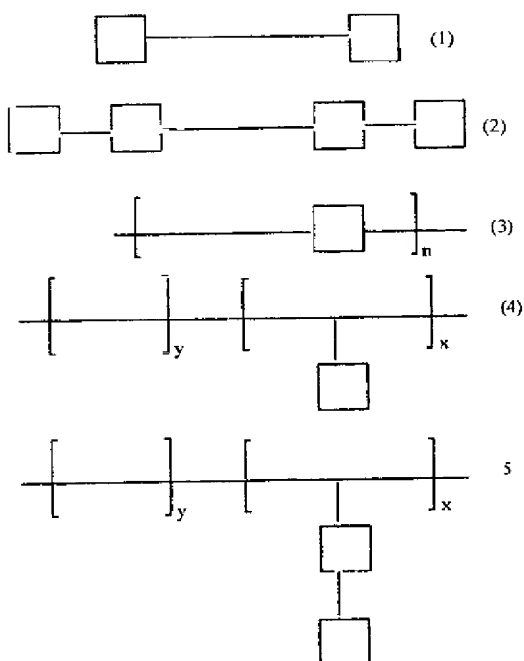
- ・式 (VIII) (式中、 $X$  が  $-(CH_2)_3-$  または  $-(CH_2)_{10}$  を表す) のポリマー；及び

- ・例えばオクチルアミン、オクタノール、ステアリン酸、及びステアリルアルコール等の脂肪酸、脂肪アルコール、及び脂肪アミンを含む、一官能性アミン、一官能性酸、一官能性アルコールからなる群より選択される多官能性鎖をポリマー末端に有する式 (VIII) のポリマー；である。

【0120】ポリアミドの場合と同様に、ポリウレタンまたはポリウレアシリコンと炭化水素ベースのポリウレタンまたはポリウレアとのコポリマーは、ポリマーを合成するための反応を非シリコン性の  $\alpha$ 、 $\omega$ -二官能性ブロック、例えばポリエステル、ポリエーテル、またはポリオレフィンの存在下において行うことによって、本発明において使用しても良い。

【0121】これまで見てきたように、本発明のホモポリマーまたはコポリマーからなるゲル化剤は、ポリマーの主鎖中にシロキサン部分を含んでも良く、水素相互作用を成立させることのできる基をポリマーの主鎖中またはその末端、または側鎖上、または主鎖の分枝上のいずれに含んでも良い。これは、下記：

【化53】



[式中、実線はシロキサンポリマーの主鎖を表し、四角は水素相互作用を成立させることのできる基を表す]の五つの配置に相当しても良い。

【0122】(1)の場合においては、水素相互作用を成立させることのできる基は、主鎖の末端に配置される。(2)の場合においては、水素相互作用を成立させることのできる基は、主鎖の各末端に配置される。

(3)の場合においては、水素相互作用を成立させることのできる基は、主鎖内の繰り返し部分中に配置される。

【0123】(4)及び(5)の場合においては、これらはコポリマーであり、式中、水素相互作用を成立させることのできる基は、水素相互作用を成立させることのできる基を含まない部分と共重合化される部分の第一つの列の主鎖の分枝上に配置される。 $n$ 、 $x$ 、及び $y$ 値は、該ポリマーが、シリコンオイルに基づく脂肪相をゲル化するための剤として、望ましい特性を有するようなものである。

【0124】本発明によれば、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体脂肪相の構成化は、上述のポリマーの一つ以上の、疎水表面を有する固体粒子との組み合わせの助けを借りて得られる。

【0125】使用して良いポリマーの例として、文献US-A-5981680[5]の実施例1及び2によって得られるシリコンポリアミドを挙げることができる。

【0126】本発明の組成物中にゲル化剤として使用されるポリマー及びコポリマーは、40乃至190℃の軟化点を有すると有利である。好ましくは、これらは50乃至140℃、更に好適には70乃至120℃の軟化点を有する。この軟化点は、既知の構成化ポリマーのもの

よりも低く、このことは、本発明の主題であるポリマーの使用を助長し、液体脂肪相の劣化を制限する。

【0127】これらはシリコンオイル中に優れた可溶性を有し、巨視的に均一な組成物を作る。好ましくは、これらは500乃至200000、例えば1000乃至100000、好ましくは2000乃至30000の平均分子量を有する。

【0128】本発明によれば、該組成物は好ましくは20乃至2000gf、更に好適には20乃至900gf、特に20乃至600gf、例えば150乃至450gfの硬度を有する。この硬度は、前記組成物中にプローブを挿入する方法にしたがって、特に高さ25mm及び直径8mmのエポナイトシリンダーを取り付けたテクスチャー分析器(例えばRheo社製のTA-TXT2i)を利用して測定しても良い。硬度測定は、前記組成物の五つのサンプルの中心で20℃にて行われる。該シリンダーは、組成物の各サンプル中にプレススピード2mm/sで、その後0.5mm/sのスピードで、最後にポストスピード2mm/sで導入され、全変位を1mmとする。記録する硬度の値は、最大ピークである。測定誤差は±50gfである。

【0129】硬度は、「チーズワイヤ」法によって測定しても良く、この方法はリップスティックのチューブを直径8.1mmにカットし、硬度を、Indelco-Chatillon社製のDFGHS 2引張試験機を使用し、100mm/分の速度で動かして20℃にて測定することからなる。これは、これらの条件下でスティックをカットするために必要な剪断力(グラム-力として表記)として表される。この方法によれば、本発明によるスティック形態の組成物の硬度は、30乃至300gf、好ましくは30乃至200gf、例えば30乃至120gfの範囲である。

【0130】本発明による組成物の硬度は、該組成物が自己支持性であり、また、容易に崩壊して皮膚及び唇上に満足な塗布物を形成できるようなものである。更に、この硬度をもって、本発明の組成物は優れた衝撃強度を示す。

【0131】本発明によれば、スティック形態の組成物は、変形可能であり、しなやかな弾性固体の性質を有して、適用時に著しい弾性の滑らかさを与える。従来技術のスティック組成物は、弾性及びしなやかさの、こうした特性を有しない。

【0132】両親媒性シリコンの全含量及びポリマーの全含量は、所望のゲル硬度によって、特に企図する適用の関数として選択される。ポリマー及び両親媒性シリコンの各量は、崩壊可能なスティックを得ることができるようなものでなければならない。実際には、ポリマーの量(活性物質として)は、組成物全重量に対して0.5乃至80%、好ましくは2乃至60%、更に好適には5乃至40%を占める。両親媒性シリコンの総量は、組成物全重量に対して0.1乃至20%、更に好適には0.1乃至10%を占める。

【0133】本発明の組成物はまた、懸かる分野において通常使用されるあらゆる成分、特にポリオールまたは脂肪相中に可溶性の色素、抗酸化剤に挙げた水、精油、保存料、香料、脂溶性ポリマー、特に、ポリアルキレンまたはポリビニルラウレート等の炭化水素ベースの脂溶性ポリマー、液体-脂肪相のゲル化剤、ワックス、ゴム、樹脂、界面活性剤、例えばトリオレイルホスフェート、付加的な化粧品または皮膚科用活性剤、例えば水、皮膚軟化剤、モイスチャライザー、ビタミン、液体ラノリン、必須脂肪酸、親油性サンスクリーン、またはポリオール中に可溶性のサンスクリーン、及びこれらの混合物から選択される。本発明による組成物はまた、イオン性及び／または非イオン性タイプの脂質小胞を含有して良い。これらの成分は、水以外は、通常的方式で組成物全重量に対して0乃至20%、更に好適には0.1乃至10%の割合で存在して良い。

【0134】水性相を含有する組成物の場合、これは油中水型または水中油型の単純エマルジョンの場合、または水中油中水型または油中水中油型の多相エマルジョンの場合であるが、この水性相は、組成物中に0.1乃至70重量%、特に0.5乃至40%、更に好適には1乃至20%を占めることが可能である。この水性相は、水及びあらゆる水混和性化合物、例えばポリオールを含有可能である。この水性相はまた、好適なゲル化剤でゲル化されて良い。好ましくは、本発明の組成物は、連続脂肪相の形態、とりわけ、無水形態である。

【0135】本発明の組成物は、特に一以上のワックス、例えばポリエチレンワックスを含有して良いが、光沢のある製品を得ることが所望ならば、ワックスの使用は回避される。一般的に、ワックスの量は、20%、好ましくは10%を越えず、例えば組成物全重量の3乃至5%を占める。

【0136】本発明による組成物は、皮膚、唇、及び／または表皮などのケラチン物質のための、任意に色付けした皮膚科用またはケア組成物の形態、抗日光保護組成物またはボディ衛生組成物の形態、特にスティック形態のメイクアップ除去製品の形態であって良い。これは特に皮膚、表皮、または唇のためのケアベース（寒さ及び／または日光及び／または風から唇を保護するためのリップバーム、または皮膚、爪、または髪のためのケアクリーム）として使用可能である。

【0137】本発明の組成物はまた、皮膚のための有色メイクアップ製品、特にケアまたはトリートメント特性を任意に有するファンデーション、ブラッシャー、フェイスパウダー、アイシャドウ、コンシーラー製品、アイライナー、またはボディ用メイクアップ製品；リップメイクアップ、例えばケアまたはトリートメント特性を任意に有するリップスティック；表皮、例えば爪または睫のためのメイクアップ、特にマスカラケーキの形態であっても、眉毛及び髪用のものであっても、特にペンシル

の形態であってもよい。特に、本発明の組成物は、化粧品及び／または皮膚科用活性剤、例えばモイスチャライザー、セラミド、ビタミン、サンスクリーン、または痕痕化剤を含有する化粧製品であってよい。

【0138】メイクアップ組成物の場合には、疎水性固体粒子は、皮膚、唇、及び／または表皮のメイクアップのための顔料を構成しても良い。

【0139】いうまでもないが、本発明の組成物は、化粧品または皮膚科用として許容されねばならず、すなわちヒトの皮膚、表皮、または唇に適用可能な、非毒性の生理学的に許容される媒質を含有していなければならない。本発明の目的のためには、「化粧品として許容される」との表現は、好ましい外観、臭気、感触、及びおそらくは味を有する組成物を意味する。

【0140】本発明によれば、該組成物はまた、例えば所定の充填剤及び顔料などの拡散性粒子がなければ、透明な無水剛性ゲルの形態であっても、特に無水スティックの形態であっても良い。

【0141】本発明によれば、該組成物は、親油性色素及び親水性色素から選択される染料、及びこれらの混合物を更に含有しても良い。

【0142】油溶性色素が、例えば、スダンレッド、DCレッド17、DCグリーン6、 $\beta$ -カロテン、大豆油、スダンブラウン、DCイエロー11、DCバイオレット2、DCオレンジ5、キノリンイエロー及びアナトーである。これらは、（存在するならば）該組成物の重量の0乃至20%、更に好適には0.1乃至6%を占めることが可能である。

【0143】本発明の組成物はまた、一般的に化粧品または皮膚科において使用される既知の方法によって製造して良い。これは、少なくとも軟化点まで該ポリマーを加熱すること、ここにオイル、粒子、両親媒性シリコン、必要であれば染料及び添加剤を添加すること、その後目視によって均一な溶液が得られるまで全体を混合することによる方法によって製造しても良い。得られた均一な混合物は、その後適当な型、例えばリップスティックの型、または直接実装用品（特にケースまたはディッシュ）中に注型することができる。

【0144】本発明の主題はまた、以上に定義した組成物、特に化粧品組成物の、ケラチン物質への適用を含む、ヒトのケラチン物質、特に皮膚、唇、及び表皮のための化粧的ケア、メイクアップ、またはトリートメントの方法である。

【0145】本発明の主題はまた、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、
- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、

グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）の充分量（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとの、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含む、化粧品組成物中における、または生理学的に許容される組成物の製造を目的とする、前記組成物を20乃至2000gf、好ましくは20乃至900gf、更に好適には20乃至600gfの硬度を有する自己支持性固体の形態に構成化するための使用である。

【0146】本発明の主題はまた、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、
- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとで本質的に構成化された、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相の、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される剛性の自己支持性で光沢のある、及び／または移動耐性の組成物の製造のための、使用である。

【0147】本発明の主題はまた、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、
- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可

溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとの、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含む、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される組成物の製造のための、使用であって、前記組成物を、自己支持性固体の形態に構成化するための使用である。

【0148】本発明はまた、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、
- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとで本質的に構成化された、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相の、化粧品組成物中における、または、生理学的に許容される組成物の製造のための、前記組成物の移動制限剤としての使用である。

【0149】本発明の主題はまた、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含有する化粧品組成物の移動を制限するための化粧的方法であって、重量平均分子量が500乃至500000の、下記：

- ・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、
- ・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つのユニットを含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）（該ポリマーは室温にて固体であり、25乃至250℃の温度の液体脂肪相中に可溶性である）の充分量と、親水性固体粒子と、少なくとも一つの両親媒性シリコンとで前記脂肪相を構成化することからなる方法である。

【0150】本発明の主題はまた、皮膚、唇、及び／または外皮のメイクアップに充分な量の少なくとも一つの顔料からなる親水性固体粒子、少なくとも一つの両親媒性シリコン、及び、少なくとも一つのシリコンオイルを含む液体連続脂肪相を含み、重量平均分子量が50

0乃至500000の、下記：

・主鎖またはグラフトの形態の、1乃至1000のオルガノシロキサンユニットからなる少なくとも一つのポリオルガノシロキサン基、及び、  
・エステル、アミド、スルホンアミド、カルバメート、チオカルバメート、ウレア、チオウレア、オキサミド、グアニジノ、及びビグアニジノ基、並びにこれらの組み合わせから選択される、水素相互作用を成立させることのできる少なくとも二つの基（該基の少なくとも一つはエステル基ではないことを条件とする）、を含む少なくとも一つの部分を含む少なくとも一つのポリマー（ホモポリマーまたはコポリマー）で構成化された、皮膚、唇、及び／または外皮、特に唇のためのメイクアップスティックであって、ここでは顔料、脂肪相、両親媒性シリコーン、及び該ポリマーが、生理学的に許容される媒質を形成している。

【0151】本発明を、シリコーンポリアミド、親水性顔料（未処理酸化鉄及び酸化チタン）、及びオキシエチレン化／オキシプロピレン化PDMSと任意に混合したオキシエチレン化ポリジメチルシリコーン（PDMS）からなる両親媒性シリコーンを含むメイクアップ製剤の下記の例において、より詳細に説明する。実施例の一つにおいては、ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）からなる非シリコーン両親媒性化合物がさらに加えられている。量は、質量％で記載した。化合物は、主としてCTFA（「International Cosmetic Ingredient Dictionary」）名で記載した。表記の粘度は、25℃及び常圧にて測定した。

【0152】

【実施例】（実施例1：リップスティック）

【表1】

組成	
ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）Solperse 21 000	2 %
シクロペンタシロキサンD5中の $\alpha$ - $\omega$ オキシエチレン化／オキシプロピレン化PDMS（Goldschmidt社製、Abil EM 90）	3 %
フェニルトリメチコーン（Dow Corning社製のDC 556、20cSt）	40 %
水素化イソパラフィン（Nippon Oil Fats社製、Parleam（登録商標）	18 %
顔料（べんがら及び鉄黄及び酸化チタン）	10 %
ポリエチレンワックス（Petrolite社製、Performalen（登録商標）500）	12 %
米国特許5981680の実施例2のシリコーンポリアミド	15 %
保存料	適量
香料	適量

【0153】顔料は、下記のカラーインデックス（CI）を有する。

べんがらCI：77494（95／5）

鉄黄CI：77492（95／5）

酸化チタンCI：77891（95／5）

95／5は、酸化物が95重量％であり、被覆が5重量％であることを意味する。

【0154】このリップスティックを、Parleam及び幾らかのフェニルトリメチコーンを含有する、液体脂肪相の一部分中においてワックス及びポリマーを加熱することによって得た。別途、顔料、Solperse、及びAbil EM 90を、オイルの別の部分中で室温にて混合し、次にスローロールミルで粉碎した。この粉碎された材料をワックス及びシリコーンオイルの溶解混合物に加え、全体を均一化させた。攪拌を継続しつつ保存料及び香料を加え、

混合物を適当な型に注型した。

【0155】室温に冷却した後、唇表面にて滑りのよいソフトゲルが得られ、これは厚く、被覆性の、かなりマットですべすべした塗布物を唇表面に形成したが、これを透過して唇が見えることはなかった。

【0156】こうして得られた製品は、保持特性を特に色において有し、滑らかで非脂性であった。

【0157】この実施例に使用したシリコーンポリアミドは、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]$ を20ユニット含んでいた。多数の $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]$ ユニットを有するポリマーを使用すれば、熔融状態で透明な、より硬質で光沢のあるゲルが得られる。

【0158】（実施例2：無水ファンデーション）

【表2】

組成	
P D M S (10cSt)	100%とする残量
フェニルトリメチコーン (DC 556)	1 2 %
オキシエチレン化 P D M S (500cSt)	3 %
シクロペンタシロキサン D 5 中の $\alpha - \omega$ オキシエチレン化/ オキシプロピレン化 P D M S (Goldschmidt社製、Abil EM 97) (P D M S : D 5 (- 8 5 / 1 5) )	2 %
顔料 (べんがら及び鉄黄及び酸化チタン)	1 0 %
ポリエチレンワックス (Performalen(登録商標)500)	1 5 %
米国特許 5 9 8 1 6 8 0 の実施例 2 のシリコーンポリアミド	1 2 %
疎水性処理シリカ (トリメチルシロキシル処理)	3 %
イソノニルイソノナノエート	1 0 %
保存料	適量
香料	適量

【0159】このファンデーションを、実施例1のように調製したが、シリカはフェニルトリメチコーンと同時に粉砕顔料材料に導入し、イソノニルイソノナノエートはワックスとシリコーンオイルとの混合物に導入した。

これは非脂性の、滑らかで、マット効果特性を有し、経時的に優れた保持性を特に色において有していた。

【0160】(実施例3：ファンデーション)  
【表3】

組成	
P D M S (10cSt)	100%とする残量
フェニルトリメチコーン (DC 556)	1 2 %
オキシエチレン化 P D M S (500cSt)	3 %
シクロペンタシロキサン D 5 中の $\alpha - \omega$ オキシエチレン化/ オキシプロピレン化 P D M S (Goldschmidt社製、Abil EM 97) (P D M S : D 5 (- 8 5 / 1 5) )	2 %
顔料 (アルミナで処理し、次いで P D M S で処理したチタンナ ノオキシド及びべんがら及び鉄黄)	1 0 %
ポリエチレンワックス (Performalen(登録商標)500)	1 5 %
米国特許 5 9 8 1 6 8 0 の実施例 2 のシリコーンポリアミド	1 2 %
疎水性処理シリカ (トリメチルシロキシル処理)	3 %
イソノニルイソノナノエート	1 0 %
保存料	適量
香料	適量

【0161】このファンデーションを、実施例2と同じ

操作により調製した。これらの化粧品特性は、実施例2

のファンデーションのものと同様であった。

【0162】（実施例4：ファンデーション）このファンデーションの組成は、使用した顔料が、顔料（ベンガラ、鉄黄、及び酸化チタン、アルミナで処理した後にP DMSで処理）に代えて疎水処理顔料（ベンガラ、鉄黄、及び酸化チタン、ペルフルオロアルキルホスフェートで処理）であったこと以外は、実施例3と同様であった。実施例2と同じ操作を行い、実施例2のファンデーションと同様の特性を有するファンデーションが得られた。

【0163】参照文献

- [1]EP-A-1068856
- [2]US-A-5874069
- [3]US-A-5919441
- [4]US-A-6051216
- [5]US-A-5981680
- [6]US-A-5412004
- [7]EP-A-1048686
- [8]WO-A-02/17870
- [9]WO-A-02/17871

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
// C 0 8 G 77/42

識別記号

F I  
C 0 8 G 77/42

(参考)

Fターム(参考) 4C083 AB172 AB211 AB231 AB232  
AB241 AB242 AC022 AC352  
AD022 AD092 AD151 AD152  
AD161 BB21 BB26 CC02  
CC11 CC12 CC13 DD11 DD22  
DD28 DD30 DD41 EE01 EE03  
EE06 EE07 EE11 FF05 FF06  
4J002 CP03X CP05X CP08X CP17W  
CP17X CP18X DE106 DE116  
DE136 FD016 FD206 GB00  
4J035 BA01 BA02 BA03 GA03 GA05  
GA06 GA07 GA10 GB08 LA05  
LB14